

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»**

Хіміко-технологічний факультет

Кафедра фізичної хімії

«На правах рукопису»
УДК 546.650+546.7,5441

«До захисту допущено»

Завідувач кафедри

Чигиринець О.Е.

«__»_____20__ р.

Магістерська дисертація

на здобуття ступеня магістра

зі спеціальності 161 Хімічні технології та інженерія

**на тему: «Синтез, будова та властивості координаційних сполук Gd (III)
та Dy (III) як контрастних речовин для МРТ діагностики»**

Виконав:

студент II курсу, групи ХД-71МН

Горбенко А.Е. _____

Керівник:

Зав.каф., проф., д.т.н.

Чигиринець О.Е. _____

Консультант з розділу «Дослідження властивостей β -дикетонатних комплексів гадолінію та диспрозію»:

Доц., к.х.н. Бережницька О.С. _____

Рецензент:

Засвідчую, що у цій магістерській дисертації немає запозичень з праць інших авторів без відповідних посилань.

Студент _____

Київ – 2019 року

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
Хіміко-технологічний факультет
Кафедра фізичної хімії

Рівень вищої освіти – другий (магістерський) за освітньо-науковою програмою «Хімічні технології косметичних засобів та харчових добавок»
Спеціальність (спеціалізація) – 161. Хімічні технології та інженерія

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

Чигиринець О.Е.

«__» _____ 20__ р.

ЗАВДАННЯ
на магістерську дисертацію студенту
Горбенку Артуру Едуардовичу

1. Тема дисертації «Синтез, будова та властивості координаційних сполук Gd (III) та Dy (III) як контрастних речовин для МРТ діагностики», науковий керівник дисертації Чигиринець Олена Едуардівна, зав.каф., проф., д.т.н., затверджені наказом по університету від «__» _____ 20__ р. № _____

2. Термін подання студентом дисертації _____

3. Об'єкт дослідження - ненасичені β -дикетони та комплекси гадолінію (III) та диспрозію (III), на їх основі, а саме: метил-6-феніл гексен-1-3,5,-діон, 1-біфеніл-3-метилпент-4-ен-1,3-діон, 2,6-диметил-гептен-1-3,5,-діон, 2,7-диметил-октен-1-3,5,-діон та металокомплекси на їх основі

4. Предмет дослідження - синтез, будова та властивості комплексів та металополімерів гадолінію (III), диспрозію (III), з ненасиченими β -дикарбонільними сполуками.

5. Перелік завдань, які потрібно розробити - синтез нових β -дикетонів та металокомплексів Gd(III) та Dy(III) на їх основі, одержання металополімерів на їх основі, методом радикальної полімеризації, дослідження складу та будови синтезованих комплексів, проведення квантово-хімічних розрахунків, дослідження морфології та дисперсності синтезованих сполук.

6. Орієнтовний перелік графічного (ілюстративного) матеріалу - 42 рис., 11 табл.

7. Орієнтовний перелік публікацій тези «Квантово-хімічні розрахунки комплексів гадолінію та диспрозію з β -дикетонами», «Комплекси гадолінію як прекурсори біомаркерів для томографії»

8. Консультанти розділів дисертації

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
Дослідження властивостей β -дикетонатних комплексів гадолінію та диспрозію	Бережницька О.С., доц., к.х.н.		

9. Дата видачі завдання _____

Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Термін виконання етапів магістерської дисертації	Примітка
1.	Літературний огляд	10.10.-24.12.2017	
2.	Вибір методик синтезу β -дикетонатів лантанідів	18.01 – 30.01.2018	
3.	Синтез лігандів	02.02.-20.02.2018	
4.	Синтез мономерних та полімерних металокомплексів	25.02. – 15.03.2018	
5.	Диференціально-термічний аналіз отриманих сполук	01.04.-20.04.2018	
6.	ІЧ-спектроскопія	10.05. – 31.06.2018	
7.	Квантово-хімічні розрахунки	20.10.2018 – 14.01.2019	
8.	Спектрально-люмінесцентні властивості комплексів	01.02. – 15.03.2019	
9.	Дослідження морфології та нанорозмірності металокомплексів	16.03 – 04.04.2019	
10.	Оформлення магістерської дисертації	06.04. – 13.05.2019	

Студент

А.Е. Горбенко

Науковий керівник дисертації

О.Е. Чигиринець

РЕФЕРАТ

Магістерська дисертація: 81 стор., 42 рисунка, 11 таблиць., 62 літературних посилань

У магістерській дисертації було проаналізовано переваги та недоліки клінічно затверджених магнітно резонансних контрастних засобів. На основі цього були вибрані β -дикетонатні металополімерні комплекси гадолінію та диспрозію - як перспективні контрастні препарати. Була наведена та вдосконалена методика синтезу координаційних сполук гадолінію (III) та диспрозію (III). З використанням фізико-хімічних методів аналізу було встановлена будова та склад отриманих комплексів. За допомогою квантово-хімічної моделі SPARKLE PM7 були оптимізована геометрія лігандів та їх комплексів з лантанідами, визначені енергетичні характеристики молекул.

Досліджено спектрально-люмінесцентні властивості комплексів, визначено енергії синглетних та триплетних рівнів, показано, що енергія лігандів є досить високою для можливого переходу енергії з триплетного рівня ліганда на резонансний рівень металу. Встановлено, що синтезовані системи є аморфними наноструктурними об'єктами. Також було досліджена морфологія та дисперсність усіх систем.

Ключові слова: КОНТРАСТНІ РЕЧОВИНИ, β -ДИКЕТОНАТНІ КОМПЛЕКСИ, КОМПЛЕКСНІ СПОЛУКИ, ГАДОЛІНІЙ (III), ДИСПРОЗІЙ (III), НАНОСИСТЕМИ.

ABSTRACT

Master's dissertation: 81 pages, 42 figures, 11 tables, 62 references

The advantages and disadvantages of clinically approved magnetic resonance contrast agents were analyzed in the Master's thesis. As a result, β -diketonate metal-polymer complexes of gadolinium and dysprosium were identified as promising contrast agents. The author presented and improved a technique for the synthesis of gadolinium (III) and dysprosium (III) coordination compounds. The structure and composition of the complexes were determined using the physico chemical methods of analysis. The author optimized the geometry of ligands and their complexes with lanthanides as well as determined the energy characteristics of the molecules, using the quantum-chemical model SPARKLE PM7.

The spectral-luminescence properties of the complexes were studied, the energy of singlet and triplet levels was determined. It was thus demonstrated that the energy of the ligands is sufficiently high to make it possible to transit from the triplet level of the ligand to the resonance level of the metal. It has been defined that the synthesized systems are amorphous nanostructured objects. The morphology and dispersion of all systems were studied as well.

Key words: CONTRAST AGENTS, β -DIKETONATE COMPLEXES, COMPLEX COMPOUNDS, GADOLINIUM (III), DYSPROSIUM (III), NANOSYSTEMS.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ.....	12
ВСТУП	14
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	17
1.1 Контрастні речовини на основі комплексів гадолінію та диспрозію	17
1.1.1 Лінійні гадоліній-вмісні МРКЗ.....	23
1.1.2 Циклічні гадоліній-вмісні МРКЗ.....	26
1.2 Загальна характеристика β -дикарбонільних сполук.....	31
1.3 Макромолекулярні комплекси β -дикетонатів	36
Висновки до розділу	39
РОЗДІЛ 2. ВИХІДНІ РЕЧОВИНИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ	40
2.1 Вихідні речовини.....	40
2.2 Методики синтезу координаційних сполук та гадолінію та диспрозію з ненасиченими β -дикарбонільними сполуками	43
2.3 Методика проведення радикальної полімеризації β -дикарбонільних комплексів металів	44
2.4 Обладнання та методи дослідження	47
Висновки до розділу	49
РОЗДІЛ 3. КВАНТОВО-ХІМІЧНІ РОЗРАХУНКИ β -ДИКЕТОНАТНИХ КОМПЛЕКСІВ ГАДОЛІНІЮ ТА ДИСПРОЗІЮ.....	50
3.1 Методи квантово-хімічних розрахунків	51
3.3 Аналіз будови комплексів гадолінію та диспрозію з лігандами β -дикетонів	55
Висновки до розділу	60
РОЗДІЛ 4. ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ β -ДИКЕТОНАТНИХ КОМПЛЕКСІВ ГАДОЛІНІЮ ТА ДИСПРОЗІЮ.....	61
4.1 ІЧ-спектроскопія.....	61
4.2. Метод диференціально-термічного аналізу	67
4.3.Спектрально-люмінесцентні властивості синтезованих комплексів.....	71
4.4. Нанорозмірність та морфологія комплексів.....	82
ВИСНОВКИ.....	88
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ.....	89
	10

Додаток А (вихідні файли MORAS розрахунку лігандів)	97
Додаток Б(Вихідні файли MORAS комплексів гадолінію)	103
Додаток В (Вихідні файли MORAS комплексів диспрозію).....	112
ДОДАТОК Г. ОПУБЛІКОВАНІ ПРАЦІ.....	122

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ

M – метал

L – ліганд

Ln(III) – лантанід (III)

mphpd – метил-6-феніл гексен-1-3,5,-діон

mphpd – 1-біфеніл-3-метилпент-4-ен-1,3-діон

dmhpd – 2,6-диметил-гептен-1-3,5,-діон

dmokd – 2,7-диметил-октен-1-3,5,-діон

MPT – магнітно-резонансна томографія

МРКЗ – магнатно-резонансний контрастний засіб

ДТА – диференціально-термічний аналіз

ЕСП – електронна спектроскопія поглинання

СДВ – спектри дифузного відбиття

ЕПР – електронний парамагнітний резонанс

ІЧ – інфрачервоний

УФ – ультрафіолетовий

к.ч. – координаційне число

ц.а.– центральний атом

ц.і. – центральний іон

ν_s – симетричні валентні коливання

ν_{as} –асиметричні валентні коливання

ν – хвильове число (см^{-1})

λ – довжина хвилі (нм)

t, T – температура

τ – час

ДМФА – диметилформамід

AIBN – азобісізобутиронітрил

НЧП – надчутливі переходи

ПМ – промисловий мономер

ММК – макромолекулярні комплекси

ВСТУП

Зростання інтересу дослідників до координаційних сполук з люмінесцентними властивостями має як фундаментальний так і прикладний аспект, що обмовлено, встановленням взаємозв'язку між складом, будовою та властивостями та можливістю їх практичного застосування в різних галузях промисловості та медицини. Зокрема відомо, що комплексним сполукам лантанідів властива біологічна активність, що дозволяє використовувати їх у фармакології, як антисептики, протитуберкульозні препарати, ряд сполук лантанідів підвищує загальний тонус організму, попереджують захворювання нервової системи. Дослідження фізіологічної ролі сполук лантанідів з рядом органічних лігандів та навіть деяких солей вказують на відносно низьку їх токсичність, що дозволяє їх застосовувати в якості терапевтичних препаратів.

Безумовний інтерес викликають комплексні сполуки лантанідів, які мають характеристичну люмінесценцію в ІЧ та УФ-області, оскільки в близькому інфрачервоному спектральному діапазоні є мінімальним фоновий сигнал від біооб'єктів, до того ж, ІЧ-люмінесценцію можна збуджувати довгохвильовим нежорстким світлом. Саме такі сполуки можна ефективно використовувати у люмінесцентній діагностиці (біомаркування). Одним з таких методів є магнітно-резонансна томографія (МРТ). В МРТ використовуються фармпрепарати особливого класу — так звані контрастні речовини, які при введенні в організм локалізуються у внутрішніх органах, підвищуючи контраст між нормальною та ураженою тканиною, і вказують на їх функціональний стан, що візуалізується на відповідних зображеннях.

В першу чергу, це комплексні сполуки лантанідів, таких як гадоліній та диспрозій, що обумовлено їх парамагнітними властивостями. Головною ознакою методу, крім його чутливості, є відсутність шкідливої дії на

організм. Визнано, що для таких уражень, як пухлини головного мозку, інсульт, цироз печінки, інфаркт міокарду можливості МРТ з використанням контрастних речовин майже необмежені [1].

Тому синтез нових лігандів та комплексів лантанідів на їх основі, дослідження їх структурних характеристик (у твердій і рідкій фазах) та фотофізичних властивостей, створення нового покоління люмінесцентних лантанідвмісних матеріалів біомедичного призначення є актуальною задачею сучасної науки.

Вибір типів органічних лігандів, що зв'язують лантанідні металоцентри, є надзвичайно важливим фактором при створенні сполук для МРТ. Ліганди повинні мати гетеро-дентатну природу для селективного зв'язування з іонами металів та ненасичений характер для ефективної передачі енергії фото-збудження. Тому пошук і синтез нових поліфункціональних органічних лігандів, гомоядерних лантанідвмісних комплексів на їх основі, які матимуть високі люмінесцентні характеристики в УФ-спектральному діапазоні, є необхідним та цікавим дослідженням.

Мета та задачі дослідження: синтез, дослідження будови і властивостей нових β -дикетонатних мономерних та металополімерних комплексів Gd(III) та Dy(III) для виготовлення нового покоління діагностичних матеріалів біомедичного та спеціального призначення.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні задачі:

- синтез нових β -дикетонів та металокомплексів Gd(III) та Dy(III) на їх основі;
- одержання металополімерів на їх основі, методом радикальної полімеризації;
- з використанням сучасних фізико-хімічних методів аналізу дослідження складу та будови синтезованих комплексів;
- дослідження морфології та дисперсності синтезованих сполук;
- проведення квантово-хімічних розрахунків методом

- дослідження люмінесцентних властивостей синтезованих координаційних сполук та металополімерів на їх основі.

Об'єктом дослідження є ненасичені β -дикетони та комплекси гадолінію (III) та диспрозію (III), на їх основі, а саме: метил-6-феніл гексен-1-3,5,-діон (mphpd), 1-біфеніл-3-метилпент-4-ен-1,3-діон (mbphpd), – 2,6-диметил-гептен-1-3,5,-діон (dmhpd), – 2,7-диметил-октен-1-3,5,-діон (dmokd) та метало комплекси: $\text{Gd}(\text{mphpd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Dy}(\text{mphpd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Gd}(\text{mphpd})_3]_n$, $[\text{Dy}(\text{mphpd})_3]_n$, $\text{Gd}(\text{dmhpd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Dy}(\text{dmhpd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Gd}(\text{dmhpd})_3]_n$, $[\text{Dy}(\text{dmhpd})_3]_n$, $\text{Gd}(\text{dmokd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Dy}(\text{dmokd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Gd}(\text{dmokpd})_3]_n$, $[\text{Dy}(\text{dmokd})_3]_n$, $\text{Gd}(\text{mbphpd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Dy}(\text{mbphpd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Gd}(\text{mbphpd})_3]_n$, $[\text{Dy}(\text{mbphpd})_3]_n$.

Наукова новизна вперше синтезовано та досліджено нові β -дикетонатні метало комплекси та метало полімери Gd(III) та Dy(III). Встановлено їх будову та фізико-хімічні властивості. Показано, що координаційним сполукам диспрозію властива досить висока інтенсивність люмінесценції в видимій області спектру, що дозволяє розширити спектр їх практичного застосування.

Практичне значення одержаних результатів Відпрацьовано методики синтезу мономерних та металополімерних комплексів, показано, що дані координаційні сполуки можуть бути використані, як контрастні речовини для діагностики методом магнітно-резонансної томографії, а координаційні сполуки диспрозію також можна застосовувати як люмінесцентні матеріали, що випромінюють у видимій області спектру.

РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1 Контрастні речовини на основі комплексів гадолінію та диспрозію

Серед усього різноманіття діагностичних методів в сучасній медицині відмінною рисою магнітно-резонансної томографії (МРТ) є її унікальна можливість багатофакторного неінвазивного вивчення структур людського тіла. Безпека, висока роздільна здатність контрастування м'яких тканин і можливість отримання багатопланових зображень в будь-якій площині роблять МРТ незамінним інструментом медицини в цілому і пріоритетним методом дослідження в неврології та нейрохірургії. Однак, значна кількість патологічних процесів недостатньо добре візуалізується на магнітно-резонансних (МР) зображеннях в силу їх ізоінтенсивності (відсутність МР-контрастності) відносно до навколишньої неураженої тканини [1, 2]. Крім того, метою МР-дослідження є не тільки пошук патологічної зони, але і визначення її топографічного положення, розмірів, структури та ін.

Магнітно-резонансне зображення будується на основі магнітних характеристик тканини, головні з яких - протонна щільність, магнітна сприйнятливість та релаксаційні часи T_1 і T_2 [3]. Змінити протонну щільність живої тканини в тілі людини не представляється можливим. Введення специфічних препаратів, що змінюють магнітну сприйнятливість є складною задачею. Проте змінити швидкість релаксації, тобто часи T_1 і T_2 – можливо шляхом введення певних речовин – контрастних речовин. Контрастні речовини дозволяють поліпшити контрастність, визначити тип тканини, підвищити чутливість і специфічність МРТ дослідження.

Час T_1 – це поздовжня спин-граткова релаксація, яка описує взаємодію резонуючих ядер з оточуючими ядрами і молекулами. Ядро розсіює надлишок енергії в молекулярну гратку за рахунок взаємодії з флуктуючими

магнітними полями, які створюються рухомими полярними або зарядженими молекулами.

T1 релаксація відбувається в об'ємі, що містить протони. Однак зв'язки протонів в молекулах неоднакові, вони різні для кожної тканини. Один атом ^1H може бути пов'язаний дуже сильно, як в жировій тканині, в той час як інший атом може мати більш слабкий зв'язок, наприклад у воді. Сильно зв'язані протони виділяють енергію набагато швидше, ніж протони зі слабким зв'язком. Кожна тканина виділяє енергію з різною швидкістю, і саме тому МРТ має таку гарну роздільну здатність [4].

Поперечна спін-спінова T2 релаксація описує процес повернення вектора поперечної намагніченості в рівноважний стан і залежить від обміну енергією між сусідніми спінами. Вона відображає розфазування векторів поперечної намагніченості різних ядер після впливу радіочастотного імпульсу, викликане неоднорідністю локальних полів в загальному магнітному полі. В ідеальному випадку основне поле має бути однаковим для всіх ядер, тобто усі спіни матимуть однакову частоту прецесії векторів поперечної намагніченості. Однак в ньому будуть присутні коливання позовжньої компоненти локального основного поля і, отже, резонансних частот. Ці коливання викликаються як магнітною взаємодією між ядрами, так і низькою однорідністю основного поля. T2 релаксація - затухаючий процес, тобто висока фазова когерентність на початку процесу, але швидко зменшення до повного зникнення когерентності в кінці. Сигнал на початку сильний, але швидко слабшає за рахунок T2 релаксації [3].

Швидкість зсуву по фазі різна для кожної тканини, наприклад в жировій тканині відбувається швидше в порівнянні з водою. T2 релаксація завжди протікає набагато швидше, ніж T1 релаксація. T2 релаксація відбувається за десятки мілісекунд, в той час як T1 релаксація може досягати секунд.

Контрастні речовини, що впливають на час T1, відносяться до позитивних, на T2 - до негативних [5,6]. Позитивні контрастні речовини відносяться до групи парамагнетиків. Парамагнетики містять в якості активної частини іони з непарними електронами на зовнішній орбіті - Gd^{3+} , Dy^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} і т.д.

Магнітне поле, створене електроном, набагато сильніше, ніж поле, яке створене протоном. Однак в більшості речовин електрони спарені, і їх результуюче магнітне поле дуже слабе. Гадоліній, який володіє сьома неспареними електронами і порівняно великим часом релаксації електронного спіна, має найбільшу здатність змінювати час релаксації спінів, що знаходяться по сусідству. Парамагнітні контрастні речовини - позитивні (за винятком диспрозія). Вони надають однаковий вплив на T1 і T2, але оскільки T1- тканин набагато більше, ніж T2, то при низьких дозах переважає ефект скорочення T1. Таким чином, тканини, які накопичують такі контрастні речовини, стають яскравими на T1-зважених томограмах [7].

В той же час супермагнітні, наприклад оксид заліза та феромагнітні частинки, які володіють великим магнітним моментом, індують локальні неоднорідності поля, зменшуючи тим самим час T2. При цьому отримують негативне підсилення, тобто область накопичення препарату стає більш темною на T2 зважених томограмах.

Вперше штучні зміни сигналу магнітного резонансу ядер водню *in vivo* за допомогою екзогенної хімічної сполуки було отримано Лотербуром (1978) в експериментах по зменшенню часу релаксації протонів міокардіоцитів собаки за допомогою внутрішньовенного введення солі гадоліній-вмісного контрастного агенту - гадопентетової кислоти, а потім ряду його аналогів, за допомогою яких можна штучно змінювати магнітні параметри протонів тканин і органів при проведенні МРТ. На початку 80-х років минулого століття, коли почалося впровадження МРТ в клінічну практику, були лише теоретичні уявлення та експериментальні дані *in vitro* про здатність

парамагнітних сполук змінювати здатність навколишніх протонів до релаксації, тобто впливати на інтенсивність магнітно-резонансного сигналу. При проведенні ряду експериментів на тварин, яким вводили різні парамагнетики, в 1981 році в Німеччині була вперше виявлена здатність хелатів металів покращувати якість візуалізації при МРТ. Серед цих хелатів найкращою контрастною здатністю володіла диметилглумінова сіль гадопентетату - комплекс гадолінію (Gd^{3+}) з пентетовою кислотою (диетилентриамінпентаоцтовою кислотою – DTPA) (рис. 1.1). Лікарська форма цього хелату згодом була названа Magnevist® [8].

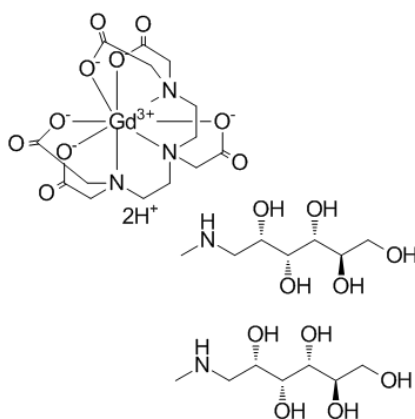


Рисунок 1.1 – Диметилглумін гадопентетату (Magnevist®)

Завдяки високій гідрофільності Magnevist® не проникає через клітинні мембрани, в тому числі гематоенцефалічний бар'єр, швидко виводиться нирками і добре переноситься [9].

У табл. 1.1 наведені основні сполуки гадолінію, що випускаються в якості контрастних препаратів для МРТ-діагностики [10]. Основна проблема створення парамагнітних контрастних агентів полягає в пошуку оптимального балансу високими парамагнітними властивостями і токсичністю. Ідеальний контрастний парамагнетик повинен мати максимальну релаксуючу здатність при практичній відсутності токсичності.

Таблиця 1.1 Гадоліній-вмісні контрастні речовини

Назва МРКЗ	Хімічна сполука	Скорочена назва	Хімічна структура	Виробник
Омніскан	Гадодіамід	Gd-DTPA- BMA	Лінійна	Nycomed Австрія
Магневіст	Гадопентетату димеглумін	Gd-DTPA	Лінійна	Schering Німеччина
Мультиханс	Гадобенату димеглумін	Gd-BOPTA	Лінійна	Braeco Італія
Примовіст	Гадоксетової кислоти динатрієва сіль	Gd-EOB- DTPA	Лінійна	Bayer Німеччина
Проханс	Гадотеридол	Gd-HP- DO3A	Циклічна	Braeco Італія
Гадовіст	Гадобутрол	Gd-BTDO3A	Циклічна	Schering Німеччина
Дотарем	Гадотерату меглумін	Gd-DOTA	Циклічна	Guerbet Франція

Іони Gd^{3+} та Dy^{3+} , володіючи оптимальним в порівнянні з іншими парамагнітними іонами контрастним підсиленням мають високу токсичність у вільному стані (10 мг /кг маси тіла) [10]. В якості комплексонів у складі МРКЗ використовуються хімічні сполуки DTPA (диетилентриамінпентаоцтова кислота), DTPA-BMA (гадодіамід), DOTA (тетраазоциклододекантетраоцтова кислота), HP-DO3A (2-гідроксипропілтетраазододекантриоцтова кислота) та інші похідні (табл. 1.1). Їх комплекси з металами, що володіють парамагнітними властивостями,

являють собою низькомолекулярні водорозчинні, гідрофільні контрастні засоби, які виводяться з організму нирками [10,11].

Дослідження показали, що розподіл комплексу Gd-DTPA, що містить радіоактивний ізотоп гадолінію, не відрізняється від розподілу комплексу з міченим радіоактивним ізотопом вуглецю DTPA, тобто в організмі комплекс Gd-DTPA стабільний. Коефіцієнти їх розподілу значно нижче, ніж у неіонних контрастних речовин. Ступінь гідрофільності МРКЗ впливає на його токсичність, причому незалежно від осмотичної активності. Тому, чим вище гідрофільність препарату, тим менше його хіміко-токсичний вплив. Ступінь гідрофільності МРКЗ також впливає на ступінь зв'язування з білками плазми крові: чим вище гідрофільність, тим менше препарат зв'язується з білками [12].

У той же час, не дивлячись на свою діагностичну точність і особливо надзвичайно високу чутливість, усі клінічні МРКЗ, які використовуються на даний момент, не є суворо специфічними щодо конкретної патології. В основі цього лежить той факт, що механізмом накопичення комплексів парамагнітних металів є їх швидке проникнення через пошкоджені гістогематичні бар'єри [13]. Поряд з цим найважливішими властивостями для розробки контрастних агентів в найближчій перспективі повинні бути:

- низька токсичність сполук;
- максимальне наближення осмолярності контрастного препарату до осмолярності плазми;
- висока тканинна специфічність – для препаратів, що розробляються для візуалізації специфічних патологічних процесів;
- максимальна здатність впливати на МР-сигнал в тканинах (тобто на практиці - здатність скорочувати час релаксації T1 і впливати на релаксивність в тканинах).

Хелатні ліганди (рис. 1.2), в основі будь-якого МРКЗ можна поділити на дві групи:

- макроциклічні хелати (Gd-HP-DO3A, Gd-BTDO3A, Gd-DOTA)
- лінійні хелати (Gd-DTPA-BMA, Gd-DTPA, Gd-BOPTA, Gd-EOB-DTPA)

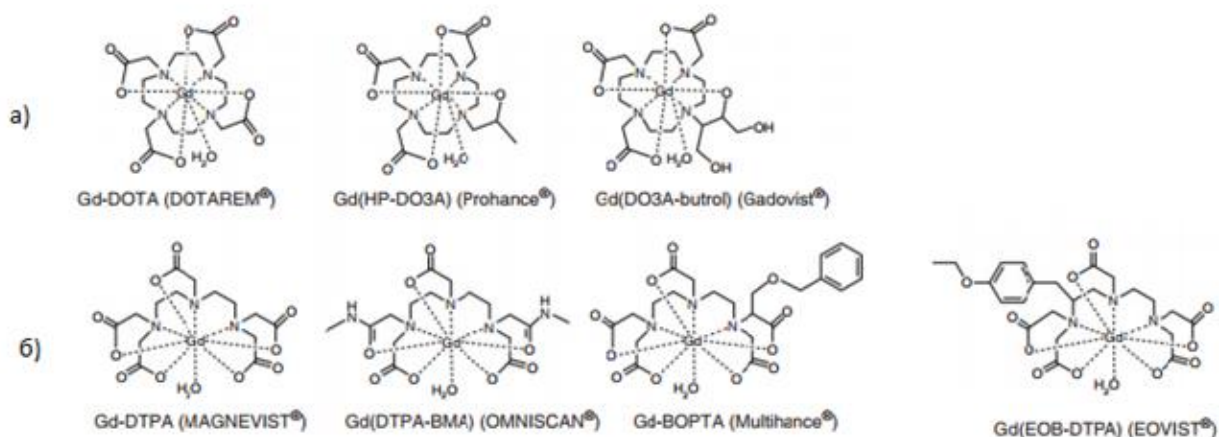


Рисунок 1.2 – Структури Gd - вмісних МРКЗ: а) макроциклічні хелатні комплекси; б) лінійні хелатні комплекси

Загалом, макроциклічні хелати мають більш високу термодинамічну і кінетичну стабільність, ніж лінійні хелати.

1.1.1 Лінійні гадоліній-вмісні МРКЗ.

Зазвичай лінійні МРКЗ – це комплекси гадолінію або диспрозію з похідними диетилентриамінпентаоцтової кислоти (DTPA).

1. Magnevist®

Gd-DTPA (гадопентетат, магневіст) є гарним прикладом хелатного комплексу, оскільки іон металу скоординований октадентатним лігандом.

Координаційне число лантаніду в цьому випадку - 9. Він приєднаний по трьом атомам азоту і п'яти атомам кисню карбоксильних груп. Одна молекула води здатна координуватися на вакантному дев'ятому місці, що призводить до сильного підвищення швидкості релаксації протонів води. Відповідно рентгенівського аналізу структуру можна описати як спотворену квадратну антипризму. Gd-DTPA добре розчинний у воді (0,5 моль/л). Gd-DTPA зазвичай отримують взаємодією водного розчину хлориду гадолінію (III) з диетилентриамінпентаоцтовою кислотою.

Димеглумінова сіль Gd-DTPA вільно розчиняється у воді, стабільність водного розчину є надзвичайно високою. Токсичність LD₅₀ у щурів становить 8 ммоль / кг маси тіла. Таким чином, токсичність Gd-DTPA більш ніж в десять разів нижче, ніж токсичність вільного іона гадолінію. З моменту впровадження препарату в Сполучених Штатах і Німеччині в 1988 році було проведено тисячі процедур МРТ. За ці часи препарат показав себе досить безпечним з низькою частотою небажаних випадків [14].

2. Omniscan® та Optimark®

Аналогічно розробці неіонних рентгенівських контрастних речовин виникла потреба у розробці нейтральних хелатів задля зниження осмотичного тиску водних розчинів. Результатом розробки стали препарати, що містять нейтральні гадолінієві хелатні комплекси: гадодіамід (Omniscan®) і гадоверсетахід (Optimark®) (рис. 1.3).

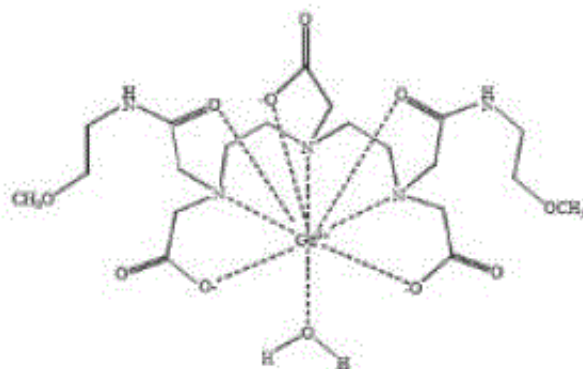


Рисунок 1.3 – Структура гадоверсетаміду (Optimark®)

Обидва ліганди є амідами ДТРА і отримують шляхом взаємодії диангідриду ДТРА з відповідним аміном – метиламін у випадку гадодіаміду і метоксиетиламін у випадку гадоверсетаміду. Ці гадолінієві комплекси добре розчиняються у воді. Як і очікувалося, осмоляльність 0,5 молярного розчину гадодіаміду нижче (0,79 осмоль / кг води), ніж 0,5 молярного розчину GdDTPA (гадопентетату) [10, 15]. Інші параметри, такі як їх фізико-хімічні властивості, фармакодинаміка і клінічне застосування, подібні до іонних МРКЗ гадопентетату і гадотерату.

3. Primovist ®

Primovist ® (Gd-EOB-DTPA) відноситься до групи гепатотропних МРКЗ, тобто тих, які зменшують час релаксації тих клітин, де вони накопичуються. Primovist ® характеризується низькою в'язкістю і осмоляльністю, а також високою стабільністю *in vitro* і *in vivo*. За хімічною структурою Primovist ® відноситься до похідної добре відомого засобу Magnevist® (Gd-DTPA). Молекула ДТРА буда модифікована введенням етоксibenзильної групи [10,12].

Primovist ® на відміну від інших Gd-вмісних МРКЗ в невеликому ступені, але пов'язується з білками плазми (~ 10%). Завдяки цьому T1-релаксуюча здатність в плазмі приблизно в 2 рази вище, ніж у Магневісту, що дозволяє вводити загальну дозу в 4 рази менше. Після накопичення в

гепатоцитах T1-релаксуюча здатність ще більш збільшується, дозволяючи отримати ще більш контрастний сигнал.

4. MultiHance ®

MultiHance ® (гадобенат) являє собою комплекс гадолінію з лігандом ВОРТА. ВОРТА це похідна ДТРА, в якій одна термінальна карбоксильна група, замінена на О-бензил. Таким чином, гадобенова кислота тісно пов'язана з гадопентетиною кислотою. Ф. Угері вперше синтезував комплекс Gd-ВОРТА в 1995 році. Спочатку диетилентриамін був селективно моноалкілорований по первинній аміногрупі 2-хлор-3-(фенілметокси) пропановою кислотою у воді при 50 °С протягом 40 годин. Вихід складає 58 %. Далі утворений проміжний продукт повністю карбоксиметильований бромцтовою кислотою у воді при рН 10 і кімнатній температурі протягом 15 год, в результаті чого був отриманий ліганд ВОРТА з виходом 21%. Gd-ВОРТА отримували взаємодією ВОРТА з Gd₂O₃ при 80°C протягом 1,5 год.[14]

ВОРТА є октадентатним лігандом, дев'ята позиція гадолінію зайнята молекулою води.

1.1.2 Циклічні гадоліній-вмісні МРКЗ

Другий клас МРКЗ містить ліганди, які є похідними макроциклічного тетраміну, 1.4.7.10-тетраазаціклододекан – циклену (рис. 1.4).

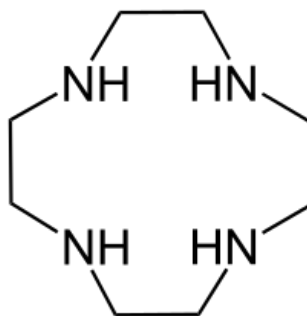


Рисунок 1.4 – Структурна формула циклену

Гадотерат (Dotarem, Gd-DOTA) був першим макроциклічним комплексом гадолінію, що вийшов на ринок. Деякі способи синтезу циклену як вихідного матеріалу для синтезу гадотерату доступні (рис. 1.5) [17, 18].

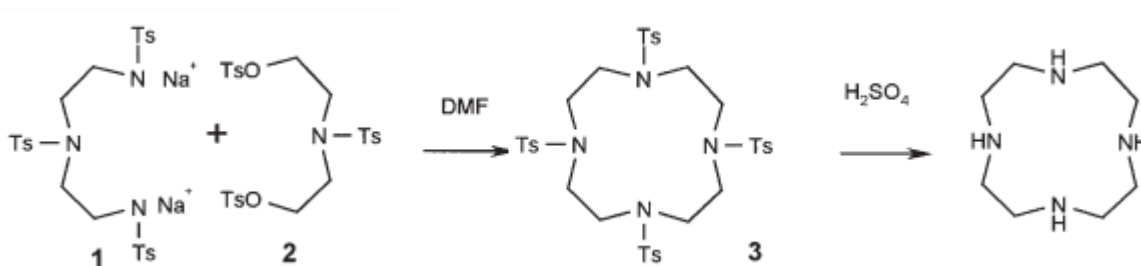


Рисунок 1.5 – Схема синтезу циклену

На рисунку 1.5 циклізацію тозилатів 1 і 2 проводять з високим виходом у диметилформаміді. Після зняття тозильного захисту сполуки 3 отримують циклен 4.

DOTA отримують взаємодією циклену з натрієвою сіллю бромцтової кислоти з подальшим підкисленням [18]. Комплекс Gd-DOTA синтезують з отриманої раніше DOTA з оксидом гадолінію (III) (рис. 1.6).

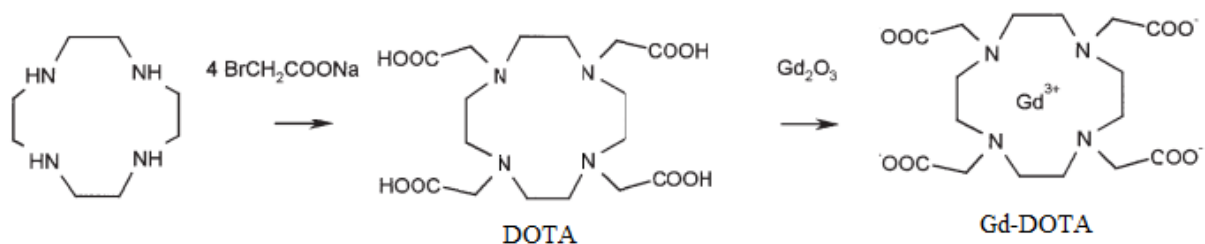


Рисунок 1.6 – Схема синтезу Gd-DOTA

Отриманий ліганд також є октадентатним. Сольватований водою іон Gd^{3+} спочатку притягується до негативно заряджених карбоксильних груп DOTA за допомогою електростатичних сил, утворюючи досить стійкий інтермедіат, де чотири карбоксильних групи координуються з іоном Gd^{3+} і від чотирьох до п'яти молекул води залишаються в координаційній сфері (рис. 1.7)

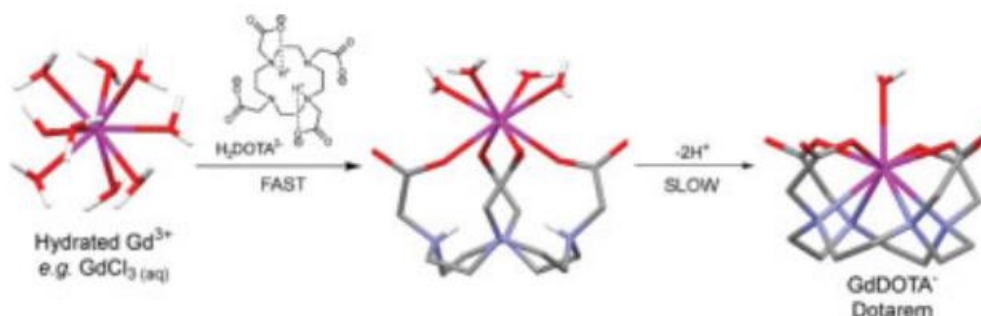


Рисунок. 1.7 – Схема комплексоутворення Gd-DOTA

Але в цьому випадку макроциклічна частина ліганду з чотирма азотами є конформаційно жорсткою, тому для того, щоб іон Gd^{3+} був повністю скоординований по азотах, потрібен час. Крім того, макроциклічні аміни, як правило, є більш основними, ніж лінійні аміни, тому протони азотів цикленового каркасу, повинні спочатку дисоціювати від аміна до того, як підійде іон Gd^{3+} . Таким чином, час, необхідний для повного формування термодинамічно стабільного продукту, Gd-DOTA, значно довший, на відміну від лінійних комплексів і складає від декількох хвилин до декількох годин, в залежності від pH [10,14].

Аналогічно неіоногенним хелатним лінійним лігандам, виникла така ж сама потреба і в синтезі неіоногенних макроциклічних хелатів. Результатом таких досліджень стали клінічно затверджені Gadovist ® (гадобутрол, Gd-BTDO3A) і ProHance ® (гадотеридол, Gd-HP-DO3A). Обидва препарати є похідними 1,4,7-трикарбоксиметил-1,4,7,10-тетраазаклододекана (DO3A), (рис. 1.8) [19].

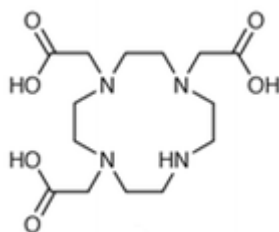


Рисунок 1.8 – Структурна формула DO3A

Д.Мейер та Д. Дусет у 1989 році запропонували наступну схему синтезу гадобутролу (Gd-BTDO3A) (рис. 1.9).

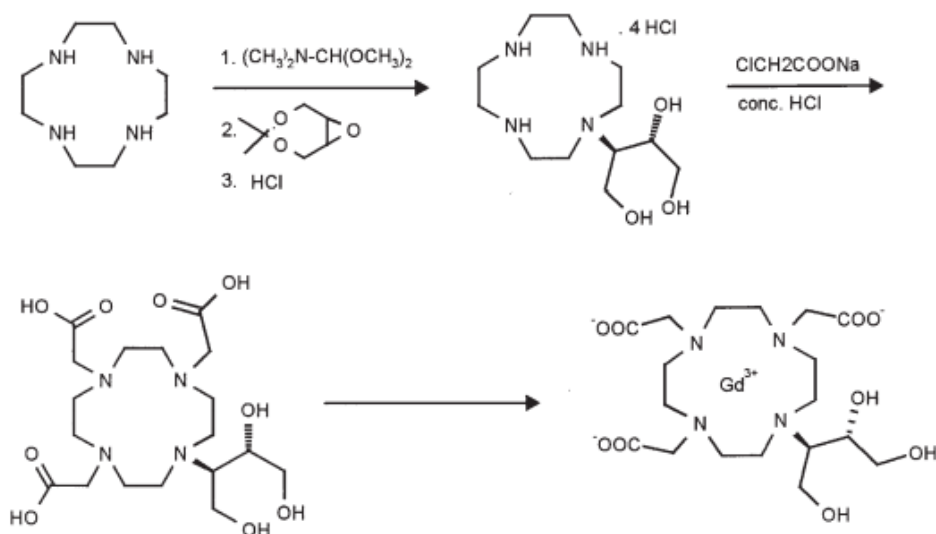


Рисунок 1.9 – Схема синтезу Gd-BTDO3A

Першою стадією є взаємодія циклену в толуолі з диметилформаміддиметилцеталем, з утворенням проміжного 1,4,7,10-тетраазатрицикло [5.5.1.0] тридекану, який без процедури виділення вступає в реакцію з 4,4 диметил-3,5,8-триоксабіцикло[5.1.0] октаном з одержанням

формільного похідного, який теж без ізоляції обробляють водною соляною кислотою при нагріванні. За цих умов обидві формільні групи видаляються, і в результаті утворюється тетрахлорид циклену з бутантриолом в якості замісника на одному з азотів. Подальше алкілування натрієвою сіллю хлороцтової кислоти у воді при pH 9-10 дає ліганд VTDO3A у вигляді натрієвої солі. Після пропусканні через катіоніт отримали VTDO3A, який взаємодіє з Gd_2O_3 з утворенням Gd-VTDO3A [10,14].

ProHance® (гадотерідол, Gd-HP-DO3A) – був вперше синтезований у 1991 М. Твідлом.[13] Процедура включає захист одного азоту циклену, утворюючи новий проміжний продукт, 1,4,7,10 - тетраазаціклододекан- 1 – N-карбоксиальдегід. Алкілування цього N-захищеного макроциклу з допомогою бутилбромацетату в основному середовищі з подальшим гідролізом сірчаною кислотою дає DO3A. DO3A реагує з пропіленоксидом при pH 12 з отриманням HP-DO3A. Надлишок оксиду пропілену видаляли під вакуумом. Після пропускання через катіоніт, та очищення HP-DO3A реагував з оксидом гадолінію у воді з отриманням Gd-HP-DO3A (рис. 1.10).

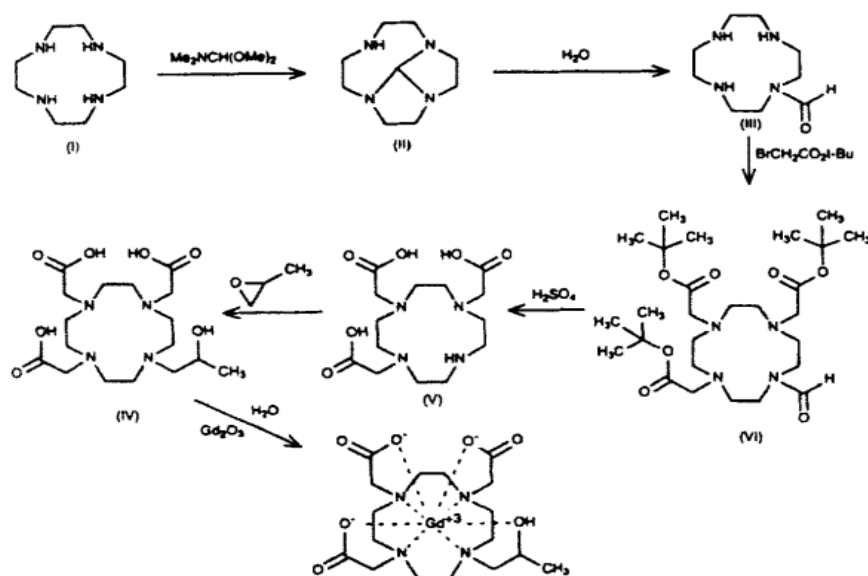


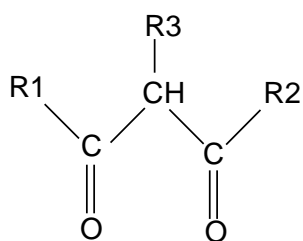
Рисунок 1.10 – Схема синтезу Gd-HP-DO3A

1.2 Загальна характеристика β -дикарбонільних сполук

β -Дикетони є одними з поширених класів органічних кисеньвмісних лігандних систем. Інтерес координаційної хімії до них пов'язаний з їхньою здатністю утворювати стійкі координаційні сполуки з металами. При цьому, в залежності від природи іонів металів і будови самого ліганда, фізико-хімічні та хімічні властивості утворених комплексних сполук можуть значно розрізнятися.

Незважаючи на те, що представники класу β -дикетонів вивчаються досить давно, інтерес до них не слабшає, в першу чергу, внаслідок перспектив застосування їх в якості аналітичних реагентів, екстрагентів металів, прекурсорів OLED (органічний світлодіод) і т.д

β -дикетони – це особливий клас органічних сполук, з двома карбонільними групами, які знаходяться у β -положенні відносно одна до одної.



Роль замісників - алкільні, галоген алкільні, ароматичні та гетероароматичні, буде суттєво впливати на природу одержаної сполуки.

β -дикетони з аліфатичними радикалами являють собою в основному рідкі речовини, з аліциклічними і ароматичними – тверді, які погано розчиняються у воді і добре в органічних розчинниках.

Основною особливістю β -дикарбонільних сполук є наявність у структурі їх молекул рухливого атому водню при центральному атомі вуглецю, що і є причиною кето-енольної таутомерії.

В розчинах β -дикарбонільні сполуки існують у вигляді п'яти таутомерних форм: дикето-формі, двох цис-енольних та двох транс-енольних формах (останні спостерігаються лише в окремих випадках). Ці форми можна визначити за коливальними, електронними та ЯМР спектрами (рис.1.11) [20].

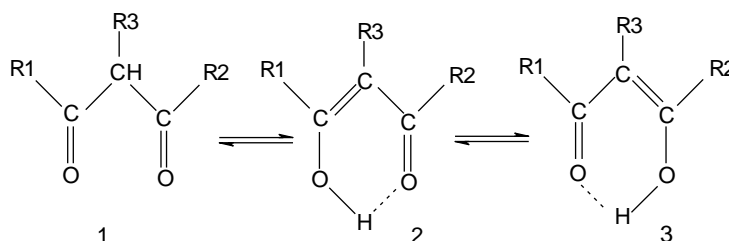


Рисунок 1.11 – Таутомерні форми β -дикетонів: 1 – кетонна, 2, 3 – енольна

Рівновага між цими формами залежить від багатьох факторів, таких як: замісників у α - та γ -положенні, розчинника, рН середовища, концентрації β -дикетона тощо [21]. В більш лужному середовищі відбувається відщеплення протона, тобто β -дикетони володіють кислотними властивостями, і рівновага зсунута в бік енольної форми. Збільшення числа електронегативних груп у молекулі викликає поляризацію карбонільної групи і тому ступінь енолізації також зростає.

При переході від дикетонів до кетоестерів відсоток енолу зменшується за рахунок збільшення електронної густини на атомі карбону карбонільної групи і, відповідно, зменшення константи іонізації дикарбонільних форм [22]. Збільшення розміру замісників веде до збільшення долі енольної форми, оскільки дикето-форма є нестійкою через стеричні ускладнення.

Великий вплив на кето-енольну рівновагу має природа замісників. Алкільні замісники знижують відсоток енольної форми, а електронегативні різко його підвищують [23]. Доля енольної складової також зростає у β -

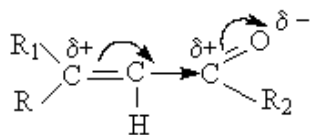
дикарбонільних сполуках з ароматичними замісниками, що можна пояснити додатковою стабілізацією енольної форми за рахунок утворення єдиного π -електронного ланцюга спряження між бензольним кільцем та шестичленним циклом енольного таутомеру. До зменшення кількості енольної форми призводить підвищення температури.

У малополярних розчинниках доля енольної форми зростає, і, навпаки, падає у випадку полярних розчинників.

β -дикетони є слабкими кислотами. Величини pK кислотної дисоціації для β -дикетонів з алкільними та арильними замісниками коливаються у межах 9-12 і збільшуються при розгалуженні замісників. [24]. Кислотність також насамперед залежить від природи замісників, зокрема електроакцепторні групи підвищують кислотність, а електродонорні – знижують її.

Оскільки застосування β -дикарбонільних комплексів металів збільшується, пошуки вчених спрямовані на подальше ускладнення будови лігандів, тобто на синтез та вивчення β -дикарбонільних сполук з різними замісниками. Ліганди, які в подальшому може виступати в якості потенційних мономерів для одержання полімерних матеріалів, заслуговують особливого інтересу.

Для таких сполук характерна наявність полярної спряженої системи, а зв'язок $C=C$ поляризований за рахунок впливу індуктивного та ізомерного ефектів карбонільної групи.



Порівнюючи зарядовий розподіл на атомах дикарбонільних сполук насиченого та ненасиченого рядів треба відмітити, що коли подвійний зв'язок спряжений з β -дикарбонільним фрагментом, відбувається зміна заряду на атомах карбону лігандного скелету у порівнянні з насиченим аналогом, заряди на інших атомах залишаються майже незмінними. Це свідчить про

більшу π -складову зв'язку з атомом карбону скелету β -дикарбонільної сполуки за наявності кон'югованих замісників [25].

β -дикарбонільні сполуки є активними реагентами у реакціях комплексоутворення завдяки здатності до кето-енольної таутомерії і майже з усіма елементами періодичної системи утворюють хелати. Останні не мають ароматичного характеру, вони характеризуються делокалізацією π -електронної густини в хелатному кільці, а, отже, еквівалентністю зв'язків C-O та C-C. Показано, що зв'язки C-O і C-C мають кратність $1 < n < 2$ [26]. Це означає, що в результаті спряження подвійних зв'язків ліганд стає симетричним.

Слід відмітити, що велика кількість β -дикарбонільних комплексів є координаційно-насиченими, тобто всі зв'язуючі молекулярні орбіталі ліганду та атомні орбіталі металу заповнені. Але існує і ряд координаційно-ненасичених комплексів, до яких відносяться комплекси β -дикарбонілів з Ni, Co, Cu, Zn, Ca, Sr, U, Mo, V, лантанідами тощо. Такі сполуки здатні утворювати міжмолекулярні зв'язки завдяки наявності вільних енергетично вигідних орбіталей. За рахунок цього можуть утворюватися олігомерні сполуки та різнолігандні комплекси з нейтральними молекулами [27-29].

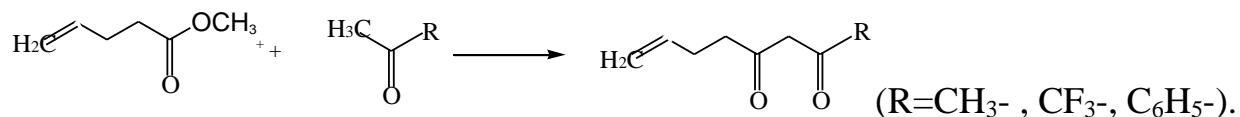
Серед великої кількості відомих на даний час β -дикетонів ненасичені β -дикетони займають особливе місце, оскільки вони служать мономерами для синтезу металовмісних полімерів, які становлять інтерес як функціональні матеріали з цінними властивостями: електричними, магнітними, оптичними, напівпровідниковими. У цьому випадку вибір ненасичених 1,3-дикетонів обумовлений необхідністю отримання термодинамічно стійких мономерних комплексів з рівномірним розподілом металу в макромолекулі після проведення полімерізації.

З літератури відомі два основних типи реакцій синтезу β -дикетонів ненасиченого ряду. В основі першого лежить взаємодія між натрієвими похідними дикетонів і галогеналканами [30]. Однак у цьому випадку

ненасичений фрагмент можна ввести тільки в метиленову групу. Другий тип реакцій заснований на конденсації Кляйзена і її модифікаціях [31].

Отримання β -дикетонів з досить високими виходами ($\sim 60\%$) може бути здійснено ацилюванням кетонів ангідридами органічних кислот у присутності етерата трифториду бору [32], хлорангідридами кислот з використанням ZnCl_2 , TiCl_4 , SnCl_4 [33]. Ацилювання енолятів літію та сілілових естерів енолів із застосуванням галогенангідридів призводить до регіоселективності синтезу β -дикетонів [34]. Ароматичні 1,3-дикетони можна отримати за допомогою перегрупування Бейкера-Венкатарамана [35]. За останній час розроблені нові препаративні методи отримання β -dik: з ароматичних α -бромкетонів і реактиву Фурукави (EtZnCH_2I) [36], взаємодією органічних похідних літію з 3-оксипропаноатами BF_2 [33], γ -ацілокси- α,β -ненасичених кетонів з $\text{CH}_2(\text{ZnO})_2$ [25].

Волошановським І.С. із співробітниками було синтезовано ряд β -дикетонів, що містять як спряжені так і не спряжені з площиною хелатного циклу подвійні зв'язки [27]. Реакцією конденсації метилового естеру 4-пентенової кислоти з кетонами (ацетоном, трифторацетоном, ацетофеноном) одержані несиметричні ненасичені β -дикетони:



В подальших роботах цієї групи дослідників [37,38,39] запропоновано синтез β -дикетонів за модифікованою реакцією Кляйзена з використанням в якості вихідних речовин метилового, етилового, фенілового естерів, хлорангідридів α,β -ненасичених карбонових кислот і ациклічних кетонів в присутності сильних основ – метилату (етилату) або аміду натрію [37,40]. Але задовільні виходи ($\sim 65\text{-}70\%$) спостерігались тільки у випадку дикетонів, що мають цинаматний або кротоновий фрагменти. β -Дикетони з метакроїльним фрагментом за цими методиками отримували з виходами - всього 5-6 %, а β -дикетони з акроїльним фрагментом не було отримано взагалі.

Функціоналізація 1,3-дикетонів здійснюється як по бічному фрагменту введенням ненасичених груп, так і по центральному атому карбону. В першому випадку синтез β -дикетонів ненасиченого ряду здійснюється двома шляхами: взаємодією між натрієвими похідними дикетонів і галогеналкенами, коли ненасичений фрагмент вводиться тільки в метиленову групу [40] та реакцією конденсації Кляйзена і її модифікаціях [41]. В останні роки з'явився також новий спосіб синтезу, заснований на реакції Хека [41,42,43,45]. Отримання γ -5-ненасичених β -дикетонів можливо за допомогою ацилювання кетонів α -ацилбензотріазолами, що містять фрагменти ненасичених аліфатичних або ароматичних кислот [43].

При отриманні β -дикетонів методом функціоналізації центрального атома карбону синтетичні шляхи включають алкілювання і арилювання різними методами і, по суті, всі ці реакції розглядаються як використання нуклеофільності β -дикетонів [44]. Алкілювання дозволяє ввести різні функціональні групи в молекулу дикетона [23], але реакції супроводжуються утворенням великих кількостей об'ємних осадів - галогенідів лужних металів та амонію. Уникнути цього дозволяє каталітичне алкілювання β -дикетонів спиртами в присутності кислот Льюїса (InCl_3 , InBr_3 , FeCl_3 , $\text{Bi}(\text{OTf})_3$) в результаті якого виділяється вода [45].

1.3 Макромолекулярні комплекси β -дикетонатів

Радикальна полімеризація завжди протікає за ланцюговим механізмом, при цьому в якості активних проміжних продуктів виступають вільні радикали. Радикальна полімеризація зазвичай складається з таких стадій: ініціювання, ріст ланцюга, обрив ланцюга та передача ланцюга. Ініціювання полягає в створенні в реакційній системі вільних радикалів, які дають

початок реакційним ланцюгам. Для цього найчастіше використовують ініціатори – нестійкі речовини, термічний гомолітичний розклад яких відбувається у середовищі мономеру. Далі радикал, що утворився при розкладі молекули ініціатора, приєднується до подвійного зв'язку і починає реакційний ланцюг. Слід зазначити, що константи швидкості та енергія активації росту ланцюга в першу чергу залежать від природи мономеру.

При прогнозування поведінки мономерів та відповідних радикалів росту використовують напівемпіричне правило Еванса-Полянї-Семенова: реакційні здатності в ряді мономерів і відповідних їм радикалів змінюються антибатно(енергія активації приєднання мономеру до радикалу тим нижче, тобто мономер тим активніше, чим вище енергія спряження в радикалі, який утворюється в результаті приєднання цього мономеру до вихідного радикалу, і навпаки) [46]. Тобто, при збільшенні реакційної здатності мономеру, збільшується енергія активації росту ланцюга, тобто нижче швидкість його радикальної полімеризації. Однак, в теорії ідеальної радикальної реакційної здатності не враховані полярні та просторові ефекти, які також суттєво впливають на енергії активації радикальних процесів.

Обрив ланцюгу відбувається зазвичай при взаємодії двох радикалів в результаті їх рекомбінації або диспропорціонування. При цьому відбувається зникнення активних радикалів в системі або їх заміна малоактивними радикалами. Обрив ланцюга може відбутися при будь-якій довжині макрорадикалу з утворенням макромолекул різної довжини. В цьому полягає причина полімолекулярності синтетичних полімерів.

Комплекси металів, які є, по суті, мономерами, повинні добре розчинятися та бути термодинамічно стійкими в органічних розчинниках, що використовуються при полімеризації. Розчинники, не схильні до специфічної взаємодії з молекулами мономеру, не впливають на швидкість радикальної полімеризації. Під час одержання високомолекулярних сполук з алільних мономерів, виникають певні труднощі, які пов'язані з деградаційною

передачею ланцюга на мономер, що супроводжується відривом атома водню алільної групи мономеру радикалами з утворенням малореакційноздатного стабільного алільного радикалу передачі ланцюга. Це викликає падіння швидкості полімеризації та одержання тільки олігомерних продуктів. Дослідження [47] показали, що швидкість полімеризації мономерів алільного ряду суттєво збільшується у комплексоутворюючих середовищах прямо пропорційно росту комплексоутворюючих властивостей розчинника. Тому в даному випадку вибір розчинника продиктований, в першу чергу, можливістю цілеспрямованого впливу на швидкість процесу полімеризації. Ініціатори радикальної полімеризації зазвичай не відрізняються селективною дією по відношенню до різних мономерів, тому вибір ініціатора частіше за все обумовлений його розчинністю в мономері або розчиннику та температурою, за якої досягається певна швидкість одержання вільних радикалів.

На даний час отримані та дослідженні хелатні комплекси β -дикетонів з 4f-металами, в яких іони лантанідів пов'язані з макролігандами за допомогою карбоксильних груп [48,49]. Дослідження ММК з β -дикарбонільними лігандами мають одиничний характер. Зокрема, одержання комплексів Eu та Sm з ненасиченими дикетонами та їх подальша полімеризація були описані роботах [50,51].

Зважаючи на вищесказане, можна сказати, що хімія макромолекулярних металохелатів є важливим розділом сучасної неорганічної та координаційної хімії, а також відкриває додаткові можливості синтезу для хімії високомолекулярних сполук. Актуальним залишаються подальші дослідження в цьому напрямку для вирішення наступних завдань: вивчення структури неорганічних сполук, що є потенційно полімерними, синтез полімерів на основі металохелатних мономерів, дослідження фізико-хімічних властивостей та теоретичне

вивчення МХМ та виявлення можливих сфер практичного застосування таких сполук в якості прекурсорів зі спеціальними властивостями.

Висновки до розділу

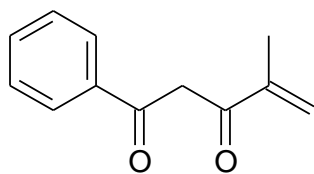
Критичний аналіз літературних даних показав, що переважно контрастні речовини одержують на основі одного класу лігандів та переважно на основі сполук гадолінію. Не зважаючи на вже клінічно затверджені МРКЗ на основі комплексів гадолінію та диспрозію, ринок таких препаратів досить обмежений, що в свою чергу обумовлює пошук та розробку нових сучасних препаратів заданого складу із заданими властивостями. Основними вимогами, які пред'являються до контрастних агентів є низька токсичність, висока стабільність та контрастність. Металополімерам властива висока стійкість, низька токсичність, що дозволяє пропонувати їх в якості таких об'єктів. На жаль сучасні дослідження не розглядають можливості застосування координаційних полімерів. Це обумовлено тим, що процеси полімеризації комплексів металів, як метод синтезу макромолекулярних металохелатів, взагалі вивчені дуже мало і для обмеженої кількості лігандів, таких як порфірини, ізоціанати, бензоїлпероксида. Проте і дані дослідження є обмеженими внаслідок специфічної будови та способу одержання полімерів. Введення комплексів металів в полімерні матриці не дозволяє отримувати однорідні матеріали з відомим вмістом металу в той час одержання металополімерів шляхом полімеризації дозволяє отримувати матеріали з рівномірним розподілом металу в полімерній структурі. Таким чином, аналіз літературних даних дозволив вибрати предмет досліджень, об'єкти досліджень і визначити задачі даної роботи, які сформульовані у вступі.

РОЗДІЛ 2. ВИХІДНІ РЕЧОВИНИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

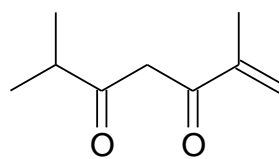
В даному розділі наведені вихідні речовини та методики синтезу β -дикетонатних лігандів (2-метил-6-феніл гексен-1-3,5,-діон (mphd), 2,6-диметил-гептен-1-3,5,-діон (dmhpd), 2,7-диметил-октен-1-3,5,-діон (dmokd), (1-біфеніл-3-метилпент-4-ен-1,3-діон (mbphd) та їх мономерних та полімерних хелатних комплексів з Gd(III) та Dy(III). Описані фізико-хімічні методи дослідження, за допомогою яких були охарактеризовані будова та властивості синтезованих координаційних сполук.

2.1 Вихідні речовини

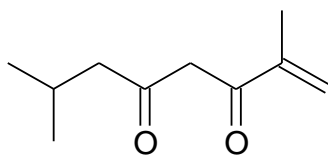
Для синтезу комплексів металів в якості лігандів були використані β -дикарбонільні сполуки з ненасиченими замісниками в α -положенні (рис. 2.1):



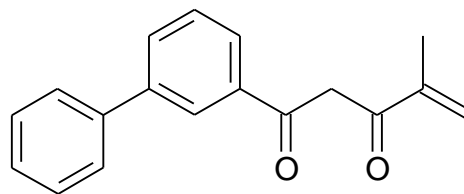
а



б



в



г

Рисунок 2.1 – Структури β -дикарбонільних лігандів: а) 2-метил-6-феніл гексен-1-3,5,-діон (mphd); б) 2,6-диметил-гептен-1-3,5,-діон (dmhpd); в) 2,7-

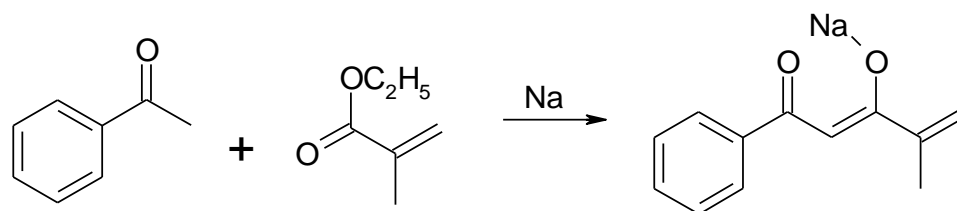
диметил-октен-1-3,5,-діон (dmokd); г) 1-біфеніл-3-метилпент-4-ен-1,3-діон (mbphd).

Для синтезу лігандів були використані наступні речовини :

1. Етиловий естер метакрилової кислоти(х.ч.) – безбарвна рідина, погано розчинна у воді, $\rho = 0,917 \text{ г/см}^3$, $t_{\text{кип}}=117^\circ\text{C}$.
2. Натрій металевий (х.ч) - сріблясто-білий легкий і м'який метал, $\rho = 0,968 \text{ г/см}^3$, $t_{\text{пл}}=97,83^\circ\text{C}$
3. Ацетофенон (х.ч.) - безбарвна масляниста рідина, погано розчинна у воді, $\rho = 1,028 \text{ г/см}^3$, $t_{\text{кип}}= 202^\circ\text{C}$
4. 4-ацетилбіфеніл (х.ч.) – білий порошок $t_{\text{пл}}=118^\circ\text{C}$
5. 3-метилбутанон-2 (х. ч.) – безбарвна рідина з приємним запахом, погано змішується з водою, $\rho = 0,8 \text{ г/см}^3$ $t_{\text{кип}}=94^\circ\text{C}$.
6. 4-метилпентанон-2 (х. ч.) - безбарвна рідина з приємним запахом, погано змішується з водою, $\rho = 0,8 \text{ г/см}^3$ $t_{\text{кип}}=115^\circ\text{C}$.
7. Диетилловий етер (ч.д.а) - безбарвна рідина з ефірним запахом, погано змішується з водою, $\rho = 0,714 \text{ г/см}^3$ $t_{\text{кип}}=34,6^\circ\text{C}$.

2-метил-6-феніл гексен-1-3,5,-діон був синтезований у формі натрієвої солі. Для синтезу mprhd використовували ацетофенон (х. ч.), , етиловий естер метакрилової кислоти (х. ч.) та Na металевий.

В трьохгорлий реактор, оснащений мішалкою, зворотним холодильником і крапельною воронкою, в якому містилось 0,5 молей металевого натрію (11,5г) та 300см^3 сухого диетиллового етеру, додавали по краплям розчин 0,5моль (59см^3) ацетофенону та 0,5моль (63см^3) етилового естеру метакрилової кислоти, попередньо охолодженого сумішшю льоду з сіллю. Реакційна суміш при цьому розігрівалась та випадав осад жовтого кольору:

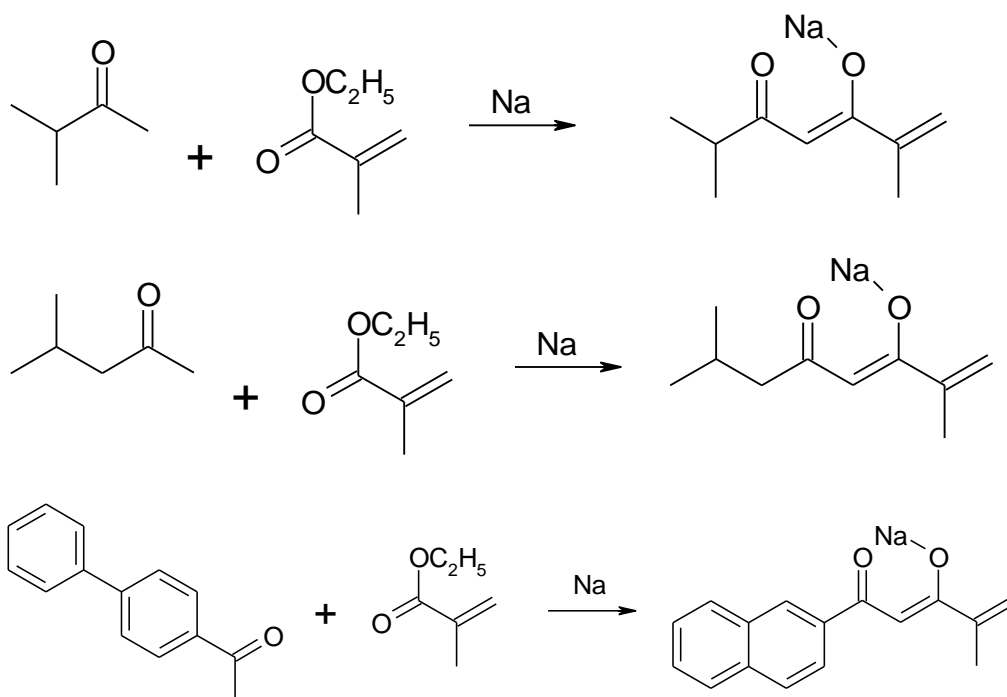


Після додавання останньої порції реагентів розчин перемішували ще 3 год. та залишали на 12 год. при $t^0 \sim 20^\circ\text{C}$. Осад, що утворився в процесі реакції, відфільтровували, промивали етером, висушували в ексікаторі над P_2O_5 . Вихід кінцевого продукту становив 78 г (74 %) [23].

Отримана за описаною методикою натрієва сіль 2-метил-6-феніл гексен-1-3,5,-діону є кристалічною речовиною жовтого кольору, чистоту якої встановлювали елементним аналізом та ПМР. Розраховано для $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Na}$, %: С - 68,55; Н - 5,28; Na - 10,82. Знайдено, %: С - 68,45; Н - 5,24; Na - 10,96.

Результати ЯМР-спектроскопічного дослідження доводять, що в розчині даного β -дикетонів існує рівновага між кетонною і енольними формами.

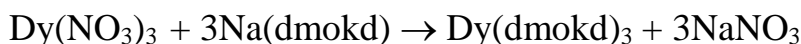
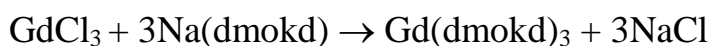
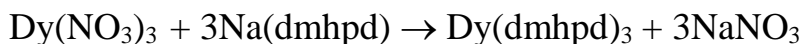
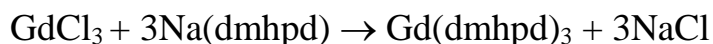
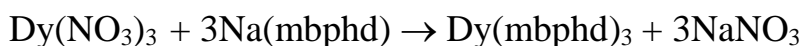
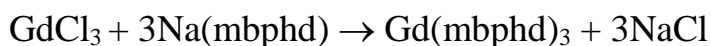
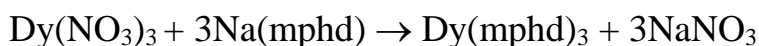
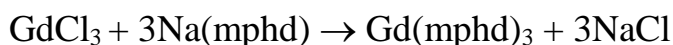
Інші β -дикетони були синтезовані за наступними схемами:



Методика синтезу для вищенаведених молекул лігандів є аналогічною до синтезу 2-метил-6-феніл гексен-1-3,5,-діон (змінюється лише метиленова компонента).

2.2 Методики синтезу координаційних сполук та гадолінію та диспрозію з ненасиченими β -дикарбонільними сполуками

Синтез монометальних металокомплексів. Синтез комплексів гадолінію та диспрозію з β -дикарбонільними сполуками – проводили взаємодією водних розчинів солей металів та натрієвих солей β -дикетонатів при мольному співвідношенні компонентів 1:3 та pH=8-8,5.



Одержані осад комплексів відокремлювали від маточного розчину центрифугуванням, п'ятикратно промивали водою та висушували в вакуумному ексікаторі над безводним CaCl_2 .

Всі одержані металокомплекси представляють собою аморфні порошки, біло-жовтого кольору. Слід зазначити, що в комплексах лантанідів з mphd домінує жовтий колір у зв'язку з насиченим оранжевим забарвленням натрієвої солі ліганду. Синтезовані комплекси розчиняються в ДМСО, лугах, нерозчинні у воді, етанолі, хлороформі.

При синтезі комплексів з ненасиченими β -дикарбонільними сполуками необхідно враховувати підвищену реакційну здатність подвійного зв'язку $C=C$, який знаходиться в α -положенні. У даному випадку виключається можливість проведення синтезу при підвищених температурах, оскільки це може призвести до часткової олігомеризації одержаних комплексів. З цієї ж причини одержані мономерні сполуки варто зберігати у холодильнику та не піддавати дії прямих сонячних променів.

При синтезі металокомплексів, проведення процесів полімеризації та фізико-хімічних досліджень були використані гідроксид натрію NaOH "х.ч.", хлорводнева кислота HCl "х.ч.", спирт етиловий C_2H_5OH (96% об.), N,N-диметилформамід "х.ч." (ДМФА), ацетон "ч.д.а.", хлороформ "фарм.", ізопропіловий спирт, 2,2'-азо-біс(ізобутиронітрил) (AIBN).

2.3 Методика проведення радикальної полімеризації β -дикарбонільних комплексів металів

Інтерес металовмісних полімерів поглиблюється, оскільки дані сполуки характеризуються невисокою вартістю та легкістю переробки. Як вже було зазначено у розділі 1.3 [літогляд], найбільш ефективним методом одержання таких сполук є полімеризація металокомплексів, які містять у своєму складі ненасичені замісники, що дозволяє одержувати матеріали з ізотропними властивостями.

Полімерні металокомплекси гадолінію та диспрозію одержані методом термоініційованої радикальної полімеризації. Полімеризацію проводили при $80^\circ C$ у розчині ДМФА при концентрації мономера (β -дикарбонільний металокомплекс) $0,3 \text{ моль/дм}^3$ і $0,15 \text{ моль/дм}^3$ та концентрації

ініціатора AIBN – 0,003моль/дм³. Одержані металополімери висаджували з розчинів ізопропанолом [23].

Методика полімеризації. Дилатометр об'ємом 3,594 мл, виготовлений з термостійкого скла, завчасно відкалібрували та помістили в сорочку, що термостатувалась за допомогою ультратермостату УТ-15 (термостатуюча рідина – дистильована вода). Нестабільність робочої температури не перевищувала $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$. Температура води в сорочці контролювалась за допомогою термометру типу ТЛ-6 з точністю до $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ з врахуванням поправки, що вказана в атестаті. Виміри контракцій робили за допомогою катетометру КМ-6 з точністю до 0,001мм. Виміри часу здійснювались за допомогою секундоміру. Похибка вимірювань за 30 хв. не перевищувала 1 сек.

Розчин мономеру готувався в скляному градуйованому стаканчику на 5 мл. В стаканчик вміщували 0,05 моль мономеру та 1% AIBN як ініціатора, після чого розчин перемішувався до повного розчинення. Гомогенний розчин за допомогою довгої воронки переносили в дилатометр. Дилатометр приєднували до вакуумного насоса та балону з аргоном через трьохходовий кран. Вміст охолодженого дилатометру спочатку вакуумували, а потім заповнювали аргоном. Процес повторювали тричі.

Підготовлений дилатометр, заповнений аргоном, запаювали, термостатували при 20°C і за допомогою катетометру відрахунок вели за меніском та найближчою рисою. Після цього дилатометр вставляли у сорочку, що термостатувалась, з температурою $80,0^{\circ}\text{C}$, та за допомогою катетометру спостерігали за розширенням розчину в дилатометрі. Після завершення теплового розширення в перші декілька хвилин, коли стовпчик рідини зупинявся, включали секундомір. Відрахунки проводили з інтервалом 1-5 хв. (в залежності від ступеню контракції).

Після останнього відрахунку дилатометр негайно виймали з сорочки та переносили в льодяну воду. Вміст дилатометру кількісно переносили в

стакан з ізопропіловим спиртом в якості осаджувача. Осад відстоювали, фільтрували через завчасно зважений скляний фільтр №16 та сушили у вакуум-сушильній шафі при 40°C до постійної маси.

Згідно з наведеною методикою було проведено полімеризацію всіх синтезованих β -дикарбонільних комплексів шляхом їх термостатування протягом 20 годин [23].

Схема полімеризації наведена на рис. 2.3.

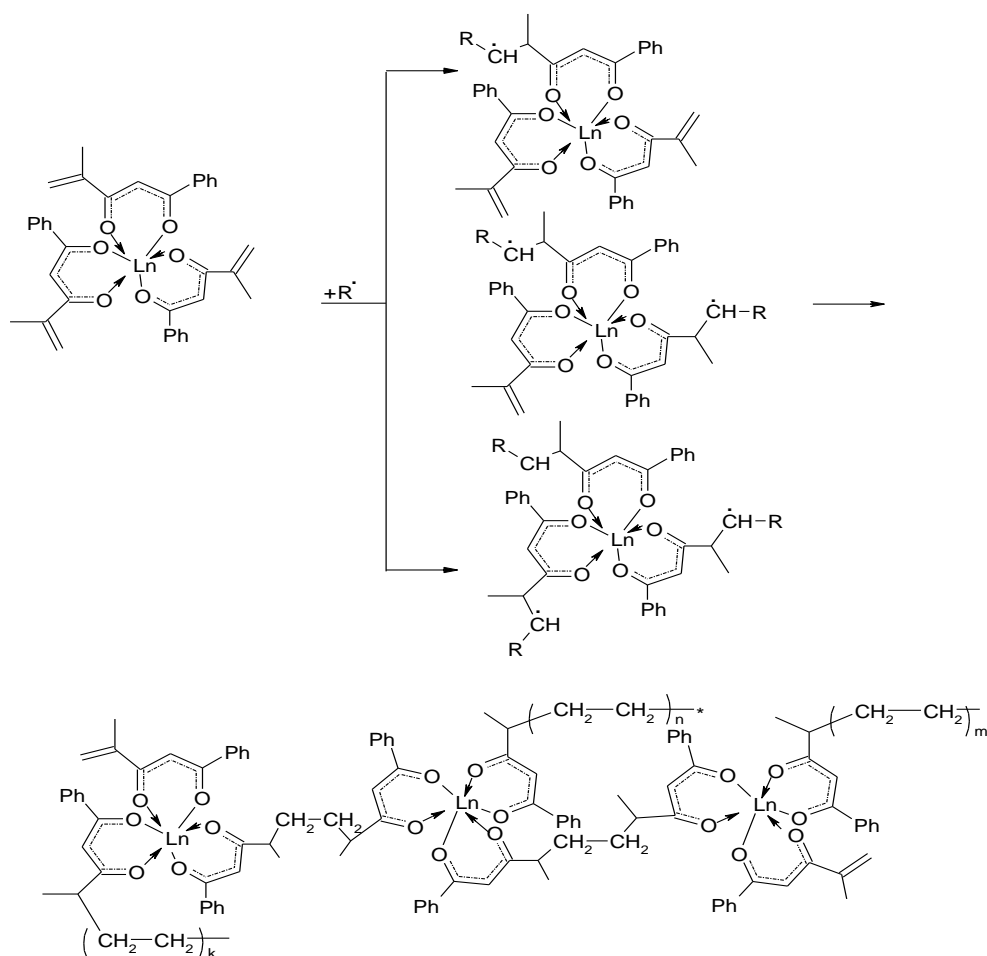


Рисунок 2.3 – Схема радикальної полімеризації комплексів $\text{Ln}(\text{mrhpd})_3$ ($\text{Ln}=\text{Gd(III)}, \text{Dy(III)}$).

2.4 Обладнання та методи дослідження

Для встановлення складу, будови та властивостей синтезованих металокомплексів, металополімерів було застосовано методи електронної спектроскопії поглинання, інфрачервоної, спектроскопії дифузного відбиття, ДТА, елементного аналізу, методу динамічного розсіяння світла, люмінесцентного та мікроскопічного аналізу.

Елементний аналіз використано для встановлення складу синтезованих сполук. Визначення вмісту елементів (C, H) проведено на аналізаторі "Perkin-Elmer CHN 2400". Елементний аналіз на вміст металу проводили на атомно-емісійному спектрометрі ICPE 9000 фірми «Shimadzu» та комплексонометричним титруванням з індикаторами арсеназо 1 (для лантанідів) та еріохром чорний Т (для 3d-металів).

Гідратний склад сполук та їх термічні характеристики встановлено методом диференціально-термічного аналізу (ДТА). Термограми записували на дериватографі "Q – 1500°D" системи F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey в інтервалі температур 20 – 500°C зі швидкістю нагріву 5 °C/хв. у платиновому тиглі за присутності носія безводного Al_2O_3 . та на приладі "STA 409 NETZSCH" на повітрі зі швидкістю нагріву 5°C/хв. в області температур 20–800°C в у платиновому тиглі за присутності носія (безводного Al_2O_3).

Для встановлення способу координації металів з функціональними групами лігандів в комплексах використано метод ІЧ-спектроскопії. Інфрачервоні спектри записувались на приладі "Spectrum BX II FT – IR" фірми "Perkin-Elmer" та на спектрометрі Specord M80 в області 4000–400 cm^{-1} у таблетках з KBr. Віднесення коливальних частот виконано на основі загальноприйнятих даних.

Методи електронної спектроскопії поглинання (ЕСП) та спектроскопії дифузного відбиття (СДВ) використано для встановлення симетрії та будови

одержаних комплексів. ЕСП та СДВ реєструвались на спектрофотометрі "UV-VIS-IR Shimadzu UV-3600" в області 3000 – 900 нм.

Метод динамічного розсіювання світла використовували для встановлення розмірності систем, підбору розчинника з метою одержання тонких плівок. Дослідження розміру частинок проводилися у диметилформаміді при 25°C на приладі "Zeta Sizer Malvern".

Мікрофотографії було записано на просвічуючому електронному мікроскопі «Hitachi H-800» (TEM) та скануючому електронному мікроскопі (SEM) Tescan Mira 3 LMU.

Методом люмінесцентної спектроскопії досліджено спектрально-люмінесцентні властивості синтезованих металокомплексів та полімерів на їх основі. Спектри збудження, молекулярної люмінесценції та 4-f люмінесценції іонів Ln(III) в комплексах (тверді зразки та в розчині CHCl₃, $C_{\text{ком.}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³) реєстрували на спектрофлуориметрі «Fluorolog FL 3-22», «Horiba Jobin Yvon» (Xe-лампа 450 W), обладнаним ФЕУ R928P (Hamamatsu, Японія) для вимірювань як при кімнатній температурі, так і при 77 K, з використанням світлофільтра ОС 11 з подальшим їх коригуванням з урахуванням розподілу випромінювання ксенонової лампи та чутливості ФЕУ. Як приймач випромінювання для ІЧ-області використовувалося фотоопір InGaAs (DSS-IGA020L, Electro-Optical Systems, Inc, США, охолоджений до температури рідкого азоту.

Інтегральну інтенсивність люмінесценції ($I_{\text{л}}$) вимірювали, виходячи з площі під контуром смуги. Значення відносного квантового виходу ϕ_{4f} (похибка вимірювань $\pm 20\%$) люмінесценції іонів лантанідів в досліджуваних комплексах розраховано за методикою наведеною в роботі [23].

Висновки до розділу

Було синтезовано β -дикетонатних лігандів : 2-метил-6-феніл гексен-1-3,5,-діон (mphd), 2,6-диметил-гептен-1-3,5,-діон (dmhpd), 2,7-диметил-октен-1-3,5,-діон (dmokd), 1-біфеніл-3-метилпент-4-ен-1,3-діон (mbphd). Склад та чистоту було доведено елементним аналізом та ЯРМ ^1H спектроскопією.

Розроблено методики синтезу β -дикетонатних лантанідних комплексів $\text{Ln}(\beta\text{-dik})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}=\text{Gd(III)}, \text{Dy(III)}$) та металополімерів на їх основі. Отримані комплекси були досліджені методами електронної спектроскопії поглинання, інфрачервоної, спектроскопії дифузного відбиття, ДТА, елементного аналізу, методу динамічного розсіяння світла, люмінесцентного та мікроскопічного аналізу.

РОЗДІЛ 3. КВАНТОВО-ХІМІЧНІ РОЗРАХУНКИ В-ДИКЕТОНАТНИХ КОМПЛЕКСІВ ГАДОЛІНІЮ ТА ДИСПРОЗІЮ

Квантова хімія - розділ теоретичної хімії, в якому будова і властивості хімічних сполук, їх взаємодія і перетворення в хімічних реакціях розглядаються на основі уявлень та методів квантової механіки. Використовуючи методи квантової хімії можна описати електронну будову, спектри та інші властивості атомів. Для вирішення цих завдань розглядають рівняння Шредінгера для багатоатомної системи з використання багатьох інших допоміжних теорій.

Більшість дослідників використовують теорію функціонала густини (ТФГ) для квантово-хімічного розрахунку структури в твердому стані. У цих розрахунках для вивчення систем з великим числом атомів використовують поодинокі ТФГ-потенціали. Дана методика враховує умови періодичності твердої фази за рахунок додавання векторів зсуву до координат геометричної системи [52]. В роботі [53] показано, що аналогічна процедура може бути використана для розрахунків будови сполуки в твердій фазі з використанням напівемпіричних методів. Зокрема, відомі роботи, присвячені вивченню застосування моделі SPARKLE [53-55] для високоточного розрахунку геометрії комплексів лантаноїдів в основному стані. В даний час існує невелике число робіт, що використовують дану процедуру для розрахунку металоорганічних комплексів, що містять тривалентні іони лантаноїдів [56,57]. Дані роботи показують, що вищеописана методика дозволяє досягти гарної точності результатів розрахунку структур металоорганічних комплексів і прогнозувати деякі важливі фізико-хімічні властивості подібних сполук.

3.1 Методи квантово-хімічних розрахунків

Розрахунок геометрії молекул β -дикетонів та їх комплексів з диспрозієм та гадолінієм здійснювалися за допомогою програми MORAS2016. Для розрахунку був обраний метод PM7, що є першим напівемпіричним методом, який успішно проходить перевірку моделювання кристалічних структур їх теплот утворення.

Параметричний метод PM7 є новим напівемпіричним методом, який краще показує дальню взаємодію атомів у молекулі, що дозволяє точніше передбачити кристалічну структуру і теплоти утворення твердих тіл. Крім того, метод PM7 детальніше розраховує і водневі зв'язки, що дає змогу краще описати нековалентні взаємодії. PM7 також виправив помилку в більш ранніх методах NDDO, яка приводила до помилок при моделюванні твердих тіл.

Метод PM7 дозволяє більш досконало розраховувати порівняно з попереднім методом PM6. Використання PM7 в поєднанні з моделлю SPARKLE, в якій атом лантаноїда представлений у вигляді точкового заряду[55], дозволяє отримати достовірні дані про геометрію комплексів лантаноїдів як з аліфатичними, так і з ароматичними лігандами.

Оцінка ентальпії утворення комплексів проводилася на підставі розрахункових величин для лігандів і відповідних величин для комплексів металів. Розраховувалася величина енергетичного зазору між верхньою заповненою молекулярною орбіталлю (ВЗМО) і нижньою вакантною молекулярною орбіталлю (НВМО). Для кожного ліганда та комплексу були наведені повна енергія, дипольний момент та іонізаційний потенціал. Розраховувалися заселеності на атомних орбіталях і заряди на атомах молекул лігандів та відповідних комплексів з гадолінієм та диспрозієм. Це

дозволяє зробити висновок про локалізацію електронної густини та насиченості зв'язку.

3.2 Будова молекул лігандів

Геометричну будову молекули лігандів спочатку оптимізували методом молекулярної механіки MM+ за допомогою програми HyperChem, потім отримана в результаті оптимізації геометрична структура була вихідною для оптимізації геометрії молекули на основі моделі SPARKLE PM7 у програмі MORAC2016. В результаті розрахунків були отримані наступні геометрично оптимізовані структури (рис.3.2.1).

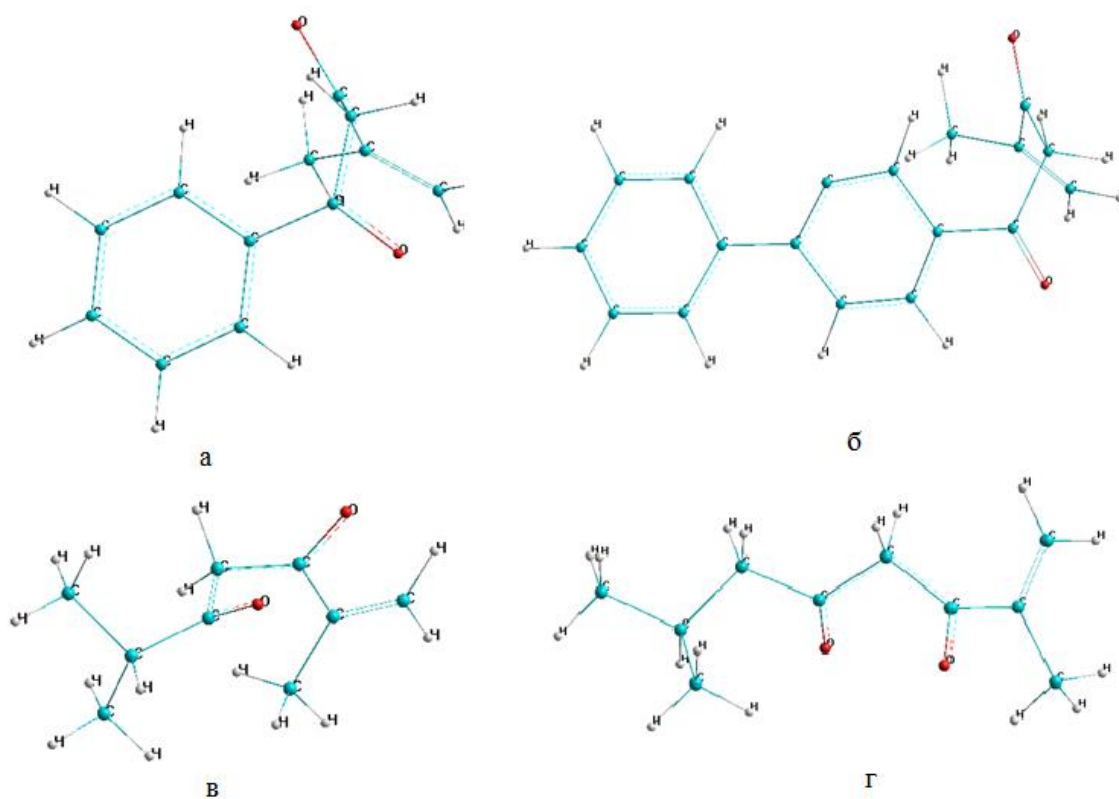


Рисунок 3.1 – Геометрично оптимізовані структурні формули β -дикетонів (а - dmhrpd, б - dmokd, в - mhrpd, г - mbhrpd)

Таблиця 3.1 – Характеристики будови та електронної заселеності молекул β -дикетонів

Розрахунковий параметр	mphpd	mbphpd	dmhpd	dmokd
Повна енергія (eV)	-2225,898	-3001,148	-1885,182	-2035,239
Теплота утворення(кДж/моль)	-187,341	-119,148	-364,273	-394,777
Дипольний момент (дебай)	2,179	2,526	2,985	3,0289
E_{homo} (eV)	-10,227	-9,561	-10,077	-10,186
E_{lumo} (eV)	-0,697	-1,061	0,101	0,408
Енергетична щілина	9,53	8,5	9,976	9,778
Іонізаційний потенціал(eV)	10,227	9,473	10,1858	10,186
Довжина зв'язку (Å)				
$C_{\text{RCO}} - R$	1,48175	1,4824	1,50447	1,52279
$C_{\text{RCO}} - O$	1,20643	1,20565	1,20489	1,20395
$C_{\text{RCO}} - C_{\text{CH}_2}$	1,50965	1,50799	1,51293	1,50654
$C_{\text{CH}_2} - C_{\text{CO}}$	1,51066	1,5115	1,51581	1,51623
$C_{\text{CO}} - O$	1,20514	1,2051	1,20372	1,20522
$C_{\text{CO}} - C_{\text{C-CH}_2}$	1,48905	1,4891	1,48876	1,48876
Атомна одиниця заряду:				
$Q_{C_{\text{RCO}}}/Q_{\text{CR}}$	0,4832/- 0,1651	0,4953/- 0,1693	0,5132 /-0,4014	0,4848/- 0,1723
$Q_{C_{\text{RCO}}} / Q_O$	0,4832/- 0,4296	0,4953/- 0,4460	0,5132 /-0,4635	0,4848/- 0,4492
$Q_{C_{\text{CH}_2}} / Q_{C_{\text{CO}}}$	-0,4988/ 0,4734	-0,501/0,4814	-0,5101 /0,4877	-0,5001 /0,4842
$Q_{C_{\text{CO}}} / Q_O$	0,4734/- 0,4309	0,4814/- 0,4311	0,4877/- 0,4319	0,4842/- 0,4267
$Q_{C_{\text{CO}}} - Q_{C_{\text{C-CH}_2}}$	0,4734/- 0,0605	0,4814/- 0,0406	0,4877/- 0,0309	0,4842/- 0,0727

На основі моделі SPARKLE PM7 були розраховані основні енергетичні характеристики молекул лігандів: ентальпія утворення, повна енергія молекули та довжини зв'язків, параметри електронної заселеності лігандів, які наведені у табл. 3.2.1.

Аналізуючи значення теплот утворення лігандів можна зауважити, що у всіх випадках процес утворення молекул є екзотермічним, про що свідчить від'ємне значення ентальпії. Значення ентальпії зростає від -394,777 кДж/моль для ліганду dmokd до -119,148 кДж/моль, що відповідає mbphpd. Також можна помітити що ентальпії утворення для аліфатичних лігандів є меншими за ентальпії ароматичних приблизно на 170-200 кДж/моль.

Дипольний момент є більшим для аліфатичних лігандів dmokd та dmhpd (3,0289 та 2,985 Дебай відповідно) порівняно з ароматичними - 2,179 та 2,336 Дебай для mphpd та mbphpd. Це свідчить про більшу асиметрію розподілу негативного та позитивного зарядів у молекулах аліфатичних лігандів в порівнянні з ароматичними, в яких феніл та біфеніл стабілізують молекулу.

При переході від ароматичних замісників β -дикетонів до аліфатичних збільшується довжина зв'язку між атомом вуглецю дикетонної структури та першим атомом радикалу (mphpd, mbphpd, dmhpd, dmokd) від 1,4824 Å для mbphpd до 1,52279 Å для dmokd. Від'ємний заряд же в свою чергу у всіх лігандах сконцентрований на атомах кисню.

Розрахувавши енергії вищої заповненої молекулярної орбіталі (E_{HOMO}) і нижчої вакантної молекулярної орбіталі (E_{LUMO}), можна зробити висновок, що дані комплекси будуть проявляти слабкі електроноакцепторні властивості, причому найбільш сильно вони будуть виражені в ароматичних лігандів, а саме mphpd та mbphpd ($E_{\text{LUMO}} = -0,697$ еВ та $-1,061$ еВ відповідно), для аліфатичних ці значення становлять $E_{\text{LUMO}} = 0,101$ та $0,408$ еВ для dmhpd та dmokd відповідно.

3.3 Аналіз будови комплексів гадолінію та диспрозію з лігандами β-дикетонів

В результаті квантово-хімічних розрахунків були отримані геометрично оптимізовані молекули β-дикетонатних комплексів гадолінію (рис.3.2) та диспрозію (рис.3.3)

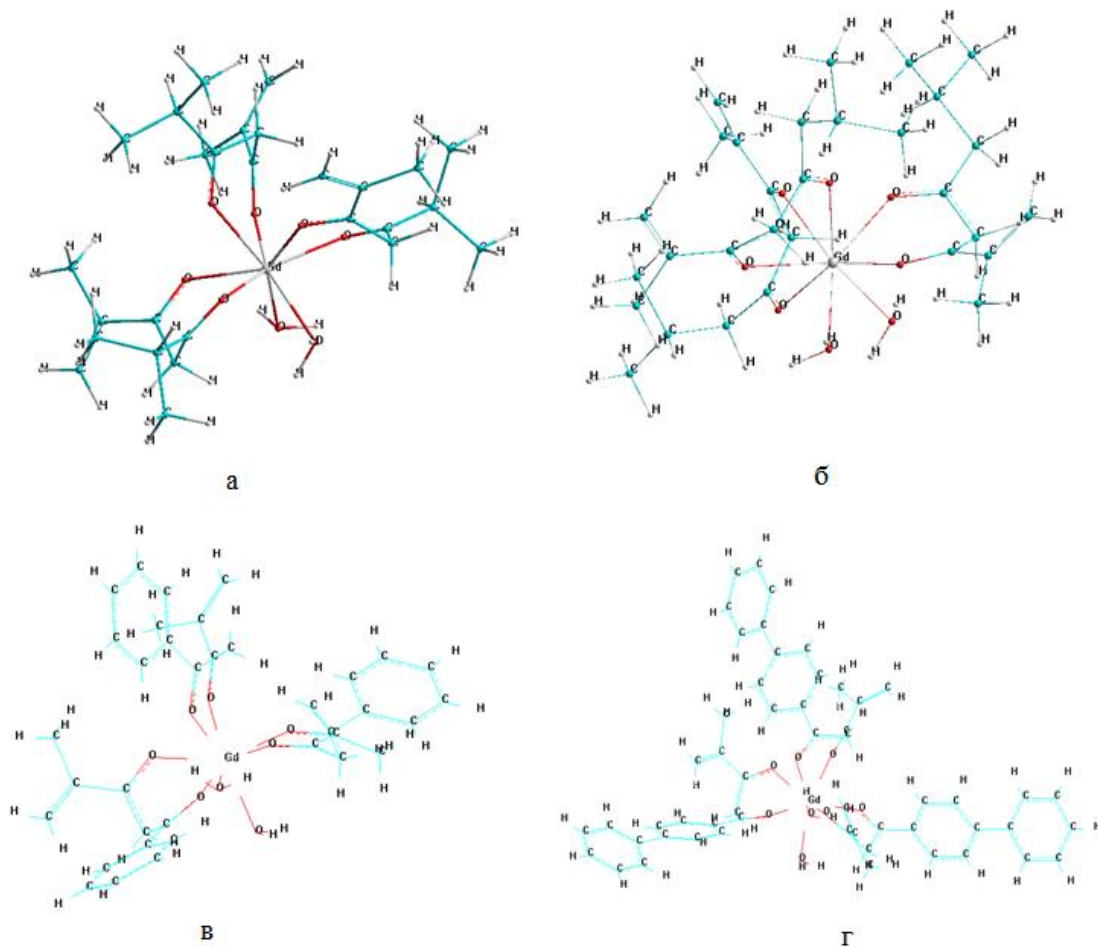


Рисунок 3.2 – β-дикетонатні комплекси гадолінію (а - $\text{Gd}(\text{dmhpd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, б - $\text{Gd}(\text{dmokd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, в - $\text{Gd}(\text{mphpd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, г - $\text{Gd}(\text{mbphpd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

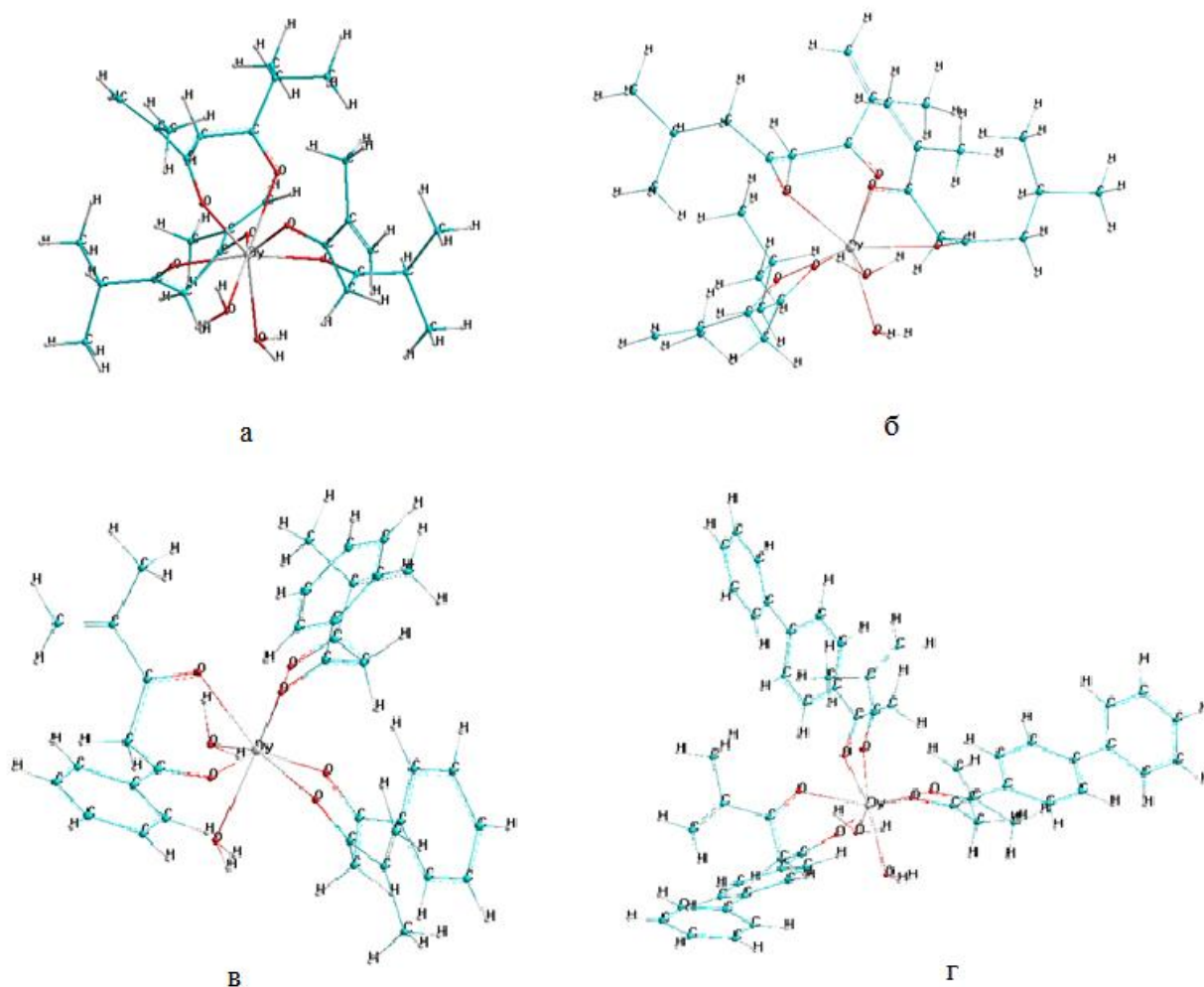


Рисунок 3.3 – β -дикетонатні комплекси диспрозію (а – $\text{Dy}(\text{dmhpd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, б - $\text{Dy}(\text{dmokd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, в – $\text{Dy}(\text{mphpd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, г – $\text{Dy}(\text{mbphpd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

Як видно з рис. 3.2 та рис.3.3 усі представлені комплексні сполуки мають неплоску структуру, при цьому ліганди лежать у різних площинах. Усі ліганди є бідентатними та координуються по двом атомам кисню. Для комплексів гадолінію з лігандами β -дикетонів середня довжина зв'язку лантаноїд – кисень є приблизно однаковою, коливаючись від 2,2192 Å для комплексу $\text{Dy}(\text{dmhpd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та 2,2454 Å для комплексу $\text{Gd}(\text{mbphpd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Порівнюючи середню довжину зв'язку лантанід – кисень, то можна зробити висновок, що у комплексів диспрозію вона є меншою – 2,2241 Å проти 2,2381 Å для комплексів гадолінію. Таку зміну довжини зв'язку можна

пояснити як ефектом лантаноїдного стиснення так і різним заселенням орбіталей.

Аналізуючи значення теплот утворення комплексів можна зауважити, що мінімальне їх значення маємо для комплексів Gd (Dy)-(dmokd)₃·2H₂O – -742,875 та -630,498 кДж/моль відповідно, а максимальне – для комплексів Gd(Dy) mbphpd – +106,474 та +185,622 кДж/моль відповідно. Також можна спостерігати досить значну різницю у значеннях теплот утворення у випадку аліфатичних та ароматичних лігандів. У випадку аліфатичних комплексів Gd(dmokd)₃·2H₂O та Gd(dmhpd)₃·2H₂O маємо -742,875 та -660,906 кДж/моль відповідно для Dy(dmokd)₃·2H₂O та Dy(dmhpd)₃·2H₂O - -630,498 та -581,542 кДж/моль, в той же час для ароматичних лігандів спостерігаємо наступні значення - для Gd(mphpd)₃·2H₂O та Gd(mbphpd)₃·2H₂O – - 105,962 та +106,474 кДж/моль відповідно, а для Dy(mphpd)₃·2H₂O та Dy(mbphpd)₃·2H₂O – -26,744 та +185,622 кДж/моль відповідно. З цього робимо висновок що при переході від аліфатичних лігандів до ароматичних значення теплот утворення комплексів з гадолінієм та диспрозієм зростають, а у випадку комплексів Gd(mbphpd)₃·2H₂O та Dy(mbphpd)₃·2H₂O процес є ендотермічним.

Виходячи з даних про енергії вищої заповненої молекулярної орбіталі (E_{НОМО}) і нижчої вакантної молекулярної орбіталі (E_{ЛУМО}), можна зробити про висновок про електронноакцепторні властивості комплексів. E_{НОМО} веде себе як донор електронів, а E_{ЛУМО} – як акцептор. Різниця між енергіями E_{НОМО} та E_{ЛУМО} представляє НОМО-LUMO енергетичний розрив. Якщо молекула має невеликий енергетичний зазор, вона показує високу хімічну реактивність.

Іонізаційний потенціал та параметри спорідненості до електронів визначалися з використанням енергії E_{НОМО} та E_{ЛУМО}, а саме $I = -E_{НОМО}$ і $A = -E_{ЛУМО}$, де I - енергія іонізації і A- спорідненість до електрона. Під іонізаційним потенціалом розуміють фізичну величину що визначається відношенням найменшої енергії, необхідної для одноразової іонізації атома (або молекули), що знаходиться в основному стані, до заряду електрона.

Іонізаційний потенціал – міра енергії іонізації, яка дорівнює роботі відриву електрона з атома або молекули і характеризує міцність зв'язку електрона в атомі або молекулі.

Хімічна жорсткість і м'якість молекули є якісними показниками, наскільки її електронна хмара спотворюється в електричному полі і їх можна визначити наступними рівняннями;[56]

$$\eta = \frac{E_{LUMO} - E_{HOMO}}{2}$$

$$S = \frac{1}{\eta} = \frac{2}{E_{LUMO} - E_{HOMO}}$$

Розрахувавши енергії вищої заповненої молекулярної орбіталі (E_{HOMO}) і нижчої вакантної молекулярної орбіталі (E_{LUMO}), можна зробити висновок, що дані комплекси будуть проявляти слабкі електроноакцепторні властивості, причому найбільш сильно вони будуть виражені в комплексах з ароматичними лігандами, а саме $Gd(mbphpd)_3 \cdot 2H_2O$ та $Dy(mbphpd)_3 \cdot 2H_2O$ ($E_{LUMO} = -0,868$ еВ та $-0,872$ еВ відповідно). З точки зору жорсткості – м'якості, то найбільш жорсткими є комплекси з аліфатичними лігандами ($Dy(dmokd)_3 \cdot 2H_2O$, $Dy(mphpd)_3 \cdot 2H_2O$), а найбільш м'якими комплекси з ароматичними лігандами $Gd(Dy)-(mbphpd)_3 \cdot 2H_2O$ та $Gd(Dy)-(mphpd)_3 \cdot 2H_2O$

Усі розраховані параметри комплексів гадолінію наведені у таблиці 3.2, а комплексів диспрозію – таблиці 3.3

Таблиця 3.2 - Параметри комплексів гадолінію

Розрахунковий параметр	Gd(mphpd) ₃ ·2H ₂ O	Gd(mbphpd) ₃ ·2H ₂ O	Gd(dmokd) ₃ ·2H ₂ O	Gd(dmphpd) ₃ ·2H ₂ O
Повна енергія (eV)	-6675,884	-8230,603	-6746,124	-5653,835
Теплота утворення(кДж/моль)	- 105,962	106,474	-742,875	-660,906
Дипольний момент	0,696	0,576	0,695	0,479
E _{HOMO} (eV)	-9,249	-8,932	-9,343	-9,355
E _{LUMO} (eV)	-0,548	-0,868	0,022	0,033
Енергетична щільність	8,701	8,064	9,365	9,388
Іонізаційний потенціал(eV)	9,249	8,931	9,343	9,354
Спорідненість до електрона (eV)	0,548	0,868	-0,022	-0,033
Жорсткість (eV)	4,3505	4,032	4,6825	4,694
М'якість (eV)	0,23	0,248	0,213	0,213
Довжина зв'язку l _{cp} O-Ln(Å)	2,2355	2,2454	2,2282	2,2433

Таблиця 3.3 - Параметри комплексів диспрозію

Розрахунковий параметр	Dy(mphpd) ₃ ·2H ₂ O	Dy(mbphpd) ₃ ·2H ₂ O	Dy(dmokd) ₃ ·2H ₂ O	Dy(dmphpd) ₃ ·2H ₂ O
Повна енергія (eV)	-6675,479	-8872,074	-6103,031	-5653,428
Теплота утворення(кДж/моль)	-26,744	185,622	-630,498	-581,542
Дипольний момент	0,723	0,572	1,176	0,476
E _{HOMO} (eV)	-9,244	-8,929	-9,271	-9,357
E _{LUMO} (eV)	-0,558	-0,872	-0,159	-0,046
Енергетичний зазор	8,686	8,057	9,112	9,311
Іонізаційний потенціал(eV)	9,244	8,929	9,271	9,357
Спорідненість до електрона (eV)	0,558	0,872	0,159	0,046

Жорсткість (eV)	4,343	4,0285	4,6355	4,6785
М'якість (eV)	0,2302	0,248	0,2157	0,2137
Довжина зв'язку $l_{\text{cp O-Ln}}(\text{\AA})$	2,2266	2,2242	2,2287	2,2192

Висновки до розділу

Таким чином, на підставі вище отриманих результатів напівемпіричних розрахунків за допомогою програми MOPAC2016 та моделі SPARKLE PM7 були оптимізовані геометрія молекул лігандів Phen, Napht, i-Bu, i-Pr та їх комплексів з гадолінієм та диспрозієм. Були розраховані, описані та проаналізовані їх енергетичні характеристики, такі як повна енергія, ентальпії утворення, дипольний момент, енергії вищої заповненої молекулярної орбіталі (E_{HOMO}) і нижчої вакантної молекулярної орбіталі (E_{LUMO}), іонізаційний потенціал, спорідненість до електрона, жорсткість, м'якість та основні довжини зв'язку і заряди на атомах.

РОЗДІЛ 4. ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ β -ДИКЕТОНАТНИХ КОМПЛЕКСІВ ГАДОЛІНІЮ ТА ДИСПРОЗІЮ

4.1 ІЧ-спектроскопія

Традиційно метод ІЧ-спектроскопії застосовується з метою встановлення способу координації функціональних груп лігандів до катіонів металів. Як відомо, β -дикетони є бідентатними лігандами, які координовані до ц.і. через атоми кисню карбонільних груп, при цьому має місце, як ковалентний (енольна форма) так і координаційний зв'язок. Слід відмітити, що, оскільки насичені β -дикетони, такі як ацетил ацетон, його фтор- та бензоїлзаміщені похідні є досить добре вивченими лігандами, відомо, що вони координуються до ц.і. металу бідентатно-циклічно.

Як видно з рис. 4.1 та табл. 4.1. введення ненасиченого, ароматичного чи аліфатичного, замісника в хелатний фрагмент не впливає на спосіб координації лігандів, і синтезовані в роботі ліганди координовані до іонів гадолінію(III) та диспрозію (III) аналогічно. Проте, зважаючи на наявність ненасиченого замісника в β -дикетоні в ІЧ-спектрах з'являється смуга валентного коливання подвійного зв'язку, яка в окремих (mphpd, mbphpd) випадках накладається на смугу валентного коливання фенільного кільця (CPh). Тому для лігандів., що містять фенольний та біфенільний замісники смугу в даній області ідентифіковано, як сукупність вказаних валентних коливань.

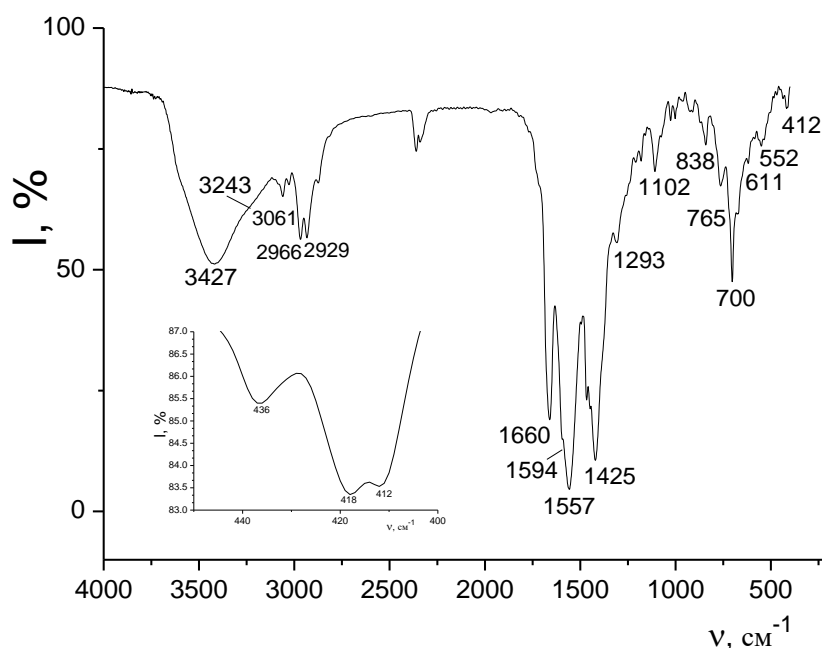


Рисунок 4.1 – ІЧ-спектр комплексу $\text{Dy(mphpd)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (врізка – ІЧ-спектр в області $400\text{--}450\text{ cm}^{-1}$).

В ІЧ-спектрах синтезованих β -дикетонатів металів у діапазоні $1500\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$ знаходяться смуги валентних (рисунок 4.2), як симетричних так і асиметричних коливань зв'язку $\nu(\text{C-O})$ і $\nu(\text{C-C})$. З літературних джерел відомо, що смуга з вищою частотою ($\sim 1575\text{--}1590\text{ cm}^{-1}$) відповідає симетричному валентному коливанню зв'язку ($\text{C}=\text{O}$), а з меншою частотою ($\sim 1520\text{--}1555\text{ cm}^{-1}$) – асиметричному валентному коливанню зв'язку ($\text{C}=\text{C}$) (табл. 4.1).

Оскільки має місце делокалізація електронної густини в дикетонатному фрагменті, то і смуги валентних коливань займають проміжне місце між валентними коливаннями одинарних CO та CC та подвійних C=O та C=C зв'язків [58,59].

Таблиця 4.1 – Характеристичні частоти в ІЧ-спектрах монокомплексів Ln(III) (Ln=Dy, Gd) з β -дикетонами (см⁻¹).

Комплекс	$\nu(\text{M-O})$ + $\delta_{\text{хел.кільця}}$	ν_{as} (C \equiv O)	ν_{as} (C \equiv C)	ν_{s} (C \equiv O)	ν_{s} (C=C)+ ν_{s} (CPh)	$\nu(\text{H}_2\text{O})$
Dy(mphpd) ₃ · 2H ₂ O	415,422, 438, 475, 520	1427	1555	1590	1640, 1660	3230 3414
Gd(mphpd) ₃ · 2H ₂ O	415,420,433, 473, 518	1440	1540, 1557	1595	1645, 1652	3350
Dy(dmphpd) ₃ · 2H ₂ O	407, 436, 450, 489, 515, 546,	1450	1540	1545 _{пл.}	1620	3390
Gd(dmphpd) ₃ · 2H ₂ O	405, 445, 473, 482, 518, 550	1452	1540	1575 _{пл.}	1625	3379
Dy(dmokd) ₃ · 2H ₂ O	408,430, 489; 510, 546	1459	1520	1545 _{пл.}	1632	3390
Gd(dmokd) ₃ · 2H ₂ O	413, 432, 475, 510, 545	1452	1540	1575 _{пл.}	1630	3379
Dy(mbphhd) ₃ ·2H ₂ O	403, 410, 422, 456, 489, 520	1397	1542,15 59	1601	1670	3390
Gd(mbphhd) ₃ ·2H ₂ O	405, 412, 428, 460, 485, 524	1405	1540, 1560	1597	1665	3400

Слід відмітити, що певна нерівноцінність зв'язків, не зважаючи на делокалізовану систему, все ж присутня, особливо в області $400\text{--}500\text{ см}^{-1}$, що обумовлено, як різною природою зв'язків так і безумовним впливом замісника в дикетонатному фрагменті. Це й же вплив обумовлює незначне розщеплення спектральних ліній в області $1400\text{--}1600\text{ см}^{-1}$, які віднесено до $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{C})$ та $\nu(\text{C}=\text{O})$. Проте така нерівноцінність зв'язків є не значною, тому не призводить до суттєвої деформації координаційного поліедру (рис. 4.2).

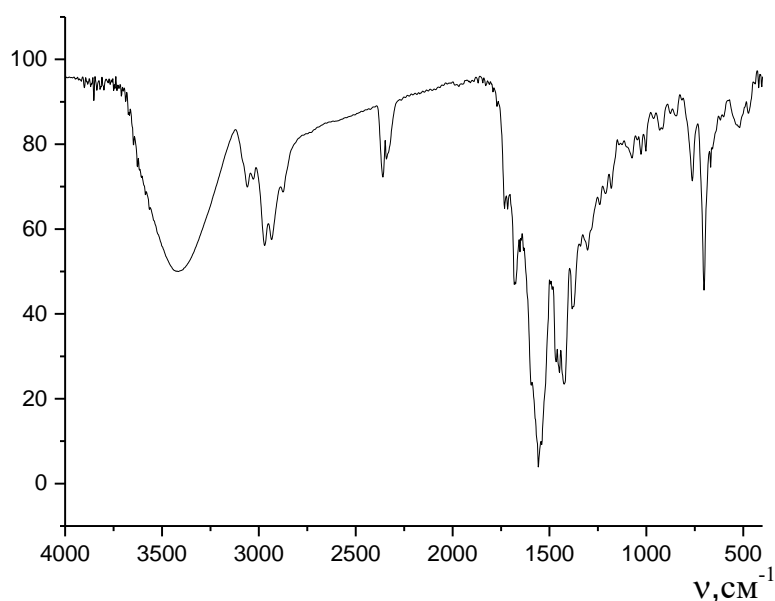


Рисунок 4.2 – ІЧ-спектр комплексу $\text{Gd}(\text{mphpd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Для всіх синтезованих комплексів в області $3200\text{--}3400\text{ см}^{-1}$ спостерігається широка смуга, яка відповідає валентним коливанням координованих молекул води (рис.4.3). На жаль за результатами ІЧ-спектрів неможливо розділити координовані та адсорбовані молекули води, проте за шириною даної смуги з впевненістю можемо зробити висновок, що синтезовані сполуки не є гідроксокомплексами, цей факт підтверджує і їх досить висока розчинність в органічних розчинниках зокрема ДМСО, ДМФА, хлороформ.

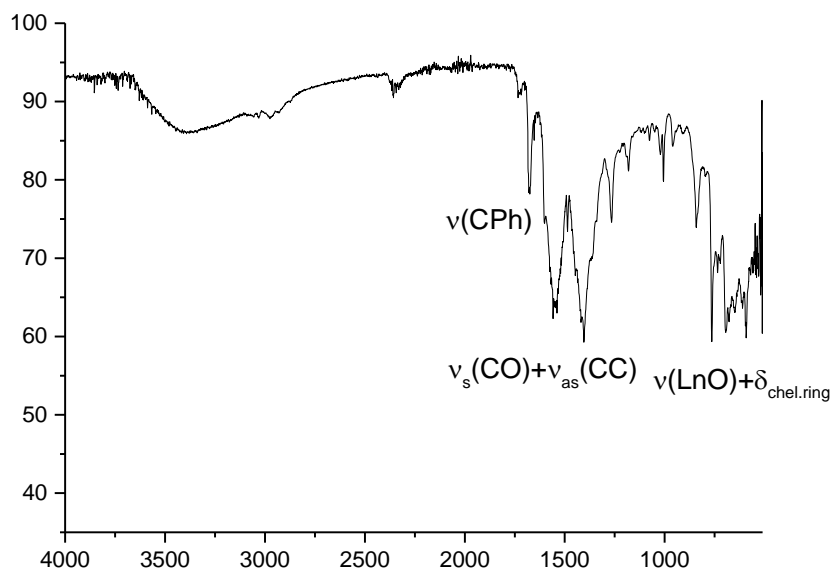


Рисунок 4.3 – ІЧ-спектр комплексу $\text{Dy}(\text{mbphpd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Загалом ІЧ-спектри металополімерів рис. 4.4 - 4.5, табл. 4.2 аналогічні до відповідних мономерних комплексів, має місце незначне довгохвильове зміщення смуг, які відповідають характеристичним коливанням, що дозволяє припустити ослаблення зв'язку метал-ліганд для полімерів порівняно з мономерним комплексом.

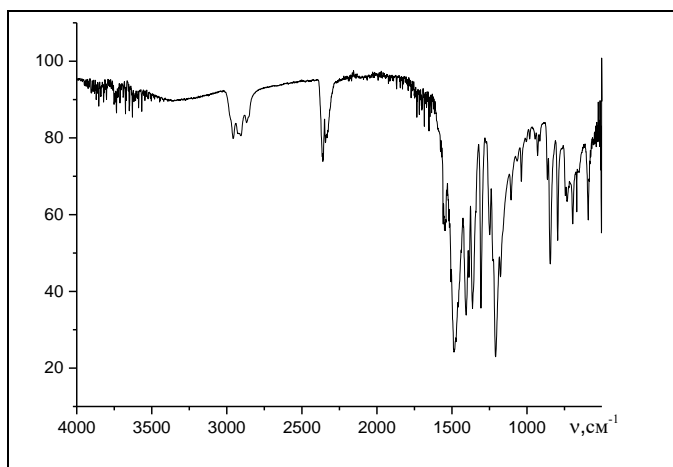


Рисунок 4.4 – ІЧ-спектр комплексу $[\text{Dy}(\text{mphpd})_3]_n$

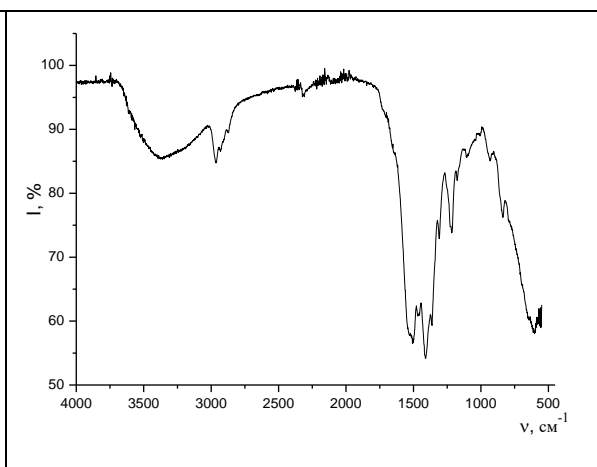


Рисунок 4.5 – ІЧ-спектр комплексу $[\text{Gd}(\text{dmhpD})_3]_n$

На відміну від мономерних комплексів для металополімерів зникає розщеплення смуги $\nu_{as}(CC)$ та $\nu_s(CO)$, у випадку алкільних замісників практично зникає, або ж спостерігається у вигляді невеликого плеча смуга валентного коливання подвійного зв'язку. Важливо, що для полімерів смуги валентних коливань MO вже не розщеплені на кілька компонентів, що підтверджує більш впорядковану структуру металополімеру у порівнянні з мономерним комплексом.

Таблиця 4.2 – Характеристичні частоти в ІЧ-спектрах полікомплексів $Ln(III)$ ($Ln=Dy, Gd$) з β -дикетонами (cm^{-1}).

Комплекс	$\nu(M-O)$ $+ \delta_{хел.кільця}$	ν_{as} ($C \equiv C$)	ν_s ($C \equiv O$)	$\nu(H_2O)$
$[Dy(mphpd)_3]_n$	410, 425, 520	1550	1595	3400
$[Gd(mphpd)_3]_n$	412, 428, 470, 510	1555	1598	3390
$[Dy(dmhpdp)_3]_n$	409, 430, 450, 489	1540	1580	3350
$[Gd(dmhpdp)_3]_n$	410, 435, 478, 518	1547	1580	3359
$[Dy(dmokd)_3]_n$	405, 420, 475; 505	1559	1575	3390
$[Gd(dmokd)_3]_n$	410, 425, 465, 505	1552	1570	3379
$[Dy(mbphhd)_3]_n$	410, 430, 480	1547	1569	3380
$[Gd(mbphhd)_3]_n$	407, 420, 470	1545	1570	3390

Таким чином, форма та положення смуг в ІЧ-спектрах мономерних та металополімерних комплексів гадолінію та диспрозію властиві бідентатно-циклічно координованим β -дикетонатним лігандам з делокалізованою системою π -зв'язків в хелатних кільцях (табл. 4.2). Зміщення положення смуг металополімерів, порівняно мономерами у низькочастотну область свідчить

про ослаблення зв'язку метал-ліганд, що обумовлено більшою долею ковалентності.

4.2. Метод диференціально-термічного аналізу

Для встановлення гідратного складу та типу координованих молекул води було записано термограми синтезованих комплексів (рисунок 4.6). Відщеплення адсорбованої води відбувається при 60⁰С, подальша дегідратація комплексів диспрозію та гадолінію з метакроїлацетофеноном Ln(mphpd)₃ відбувається при температурі 155⁰С та 190⁰С відповідно і супроводжується значними ендоефектами. При цьому спостерігається втрата маси зразків на 4,6% ($\Delta m_{\text{розн.}}=4,8\%$) для Dy(mphpd)₃ та 4,9% для Gd(mphpd)₃ ($\Delta m_{\text{розн.}}=4,9\%$), що відповідає відщепленню двох координованих молекул води. Ендоефекти при температурах 198⁰С (Dy(mphpd)₃) та 189⁰С (Gd(mphpd)₃) обумовлені плавлінням комплексів (втрата маси при цьому становить 2,2% та 1,8% відповідно). Подальше зростання температури супроводжується невеликими екзоефектами (235⁰С для Dy та 242⁰С для Gd) та незначною втратою маси, що, відповідає полімеризації комплексів. При подальшому підвищенні температури (>240⁰С) в обох комплексах проходить руйнування комплексу шляхом відщеплення однієї молекули метакроїлацетофенону (Dy(mphpd)₃ - $\Delta m_{\text{експ.}}=24,9\%$, $\Delta m_{\text{розн.}}=24,8\%$; Gd(mphpd)₃ - $\Delta m_{\text{експ.}}=24,4\%$, $\Delta m_{\text{розн.}}=24,8\%$), яке супроводжується екзотермічними ефектами при 275 та 278⁰С відповідно [60].

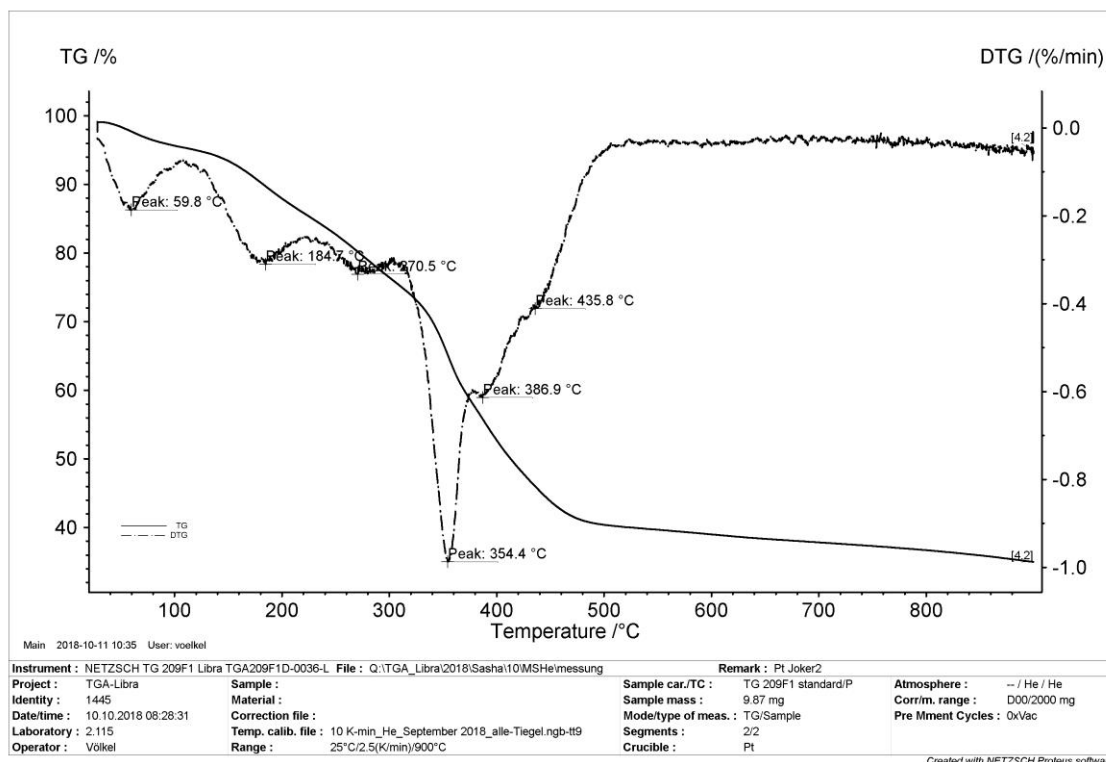


Рисунок 4.5 – Термограма комплексу $Gd(mbphpd)_3 \cdot 2H_2O$

В інтервалі температур 285 – 500°C термодеструкція обох комплексів проходить з виділенням тепла, на термограмі присутні екзоефекти при 294, 332, 380, 440°C для $Dy(mphpd)_3$; 305, 340, 385°C для $Gd(mphpd)_3$, та значною втратою маси зразків: $\Delta m_{експ} = 52,4\%$ ($Dy(mphpd)_3$) і $\Delta m_{експ} = 53,6\%$ ($Gd(mphpd)_3$), що обумовлено розкладом органічних фрагментів молекули. Загальна втрата маси в досліджуваному інтервалі температур для обох комплексів складає ~78%.

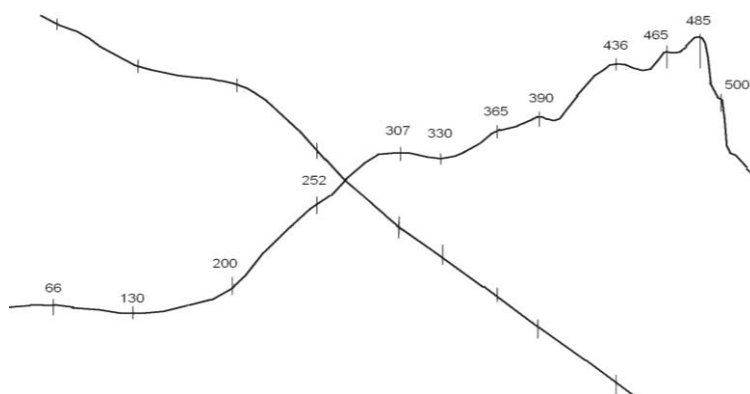


Рисунок 4.6 – Термограма комплексу $Gd(dmhpdp)_3 \cdot 2H_2O$

Термограми метаталополімерів значно відрізняються. Значний ендоефект при 175-185⁰С, обумовлений відщеплення молекул води, які розташовані в порожнинах металополімеру. При подальшому нагріванні спостерігаємо екзоефект при 350⁰С та суттєвою втратою маси ($\Delta m \approx 30\%$), що може бути обумовлена руйнуванням структури металополімеру. Ендоефект при 440⁰С може обумовлений стеричними перегрупуваннями в полімерній структурі. Подальше нагрівання зразка супроводжується невеликими екзоефектами при 480 та 490⁰С практично без зміни його маси, що вказує на стійкість полімеру при високих температурах і відсутності руйнування полімерної структури (рис.4.7).

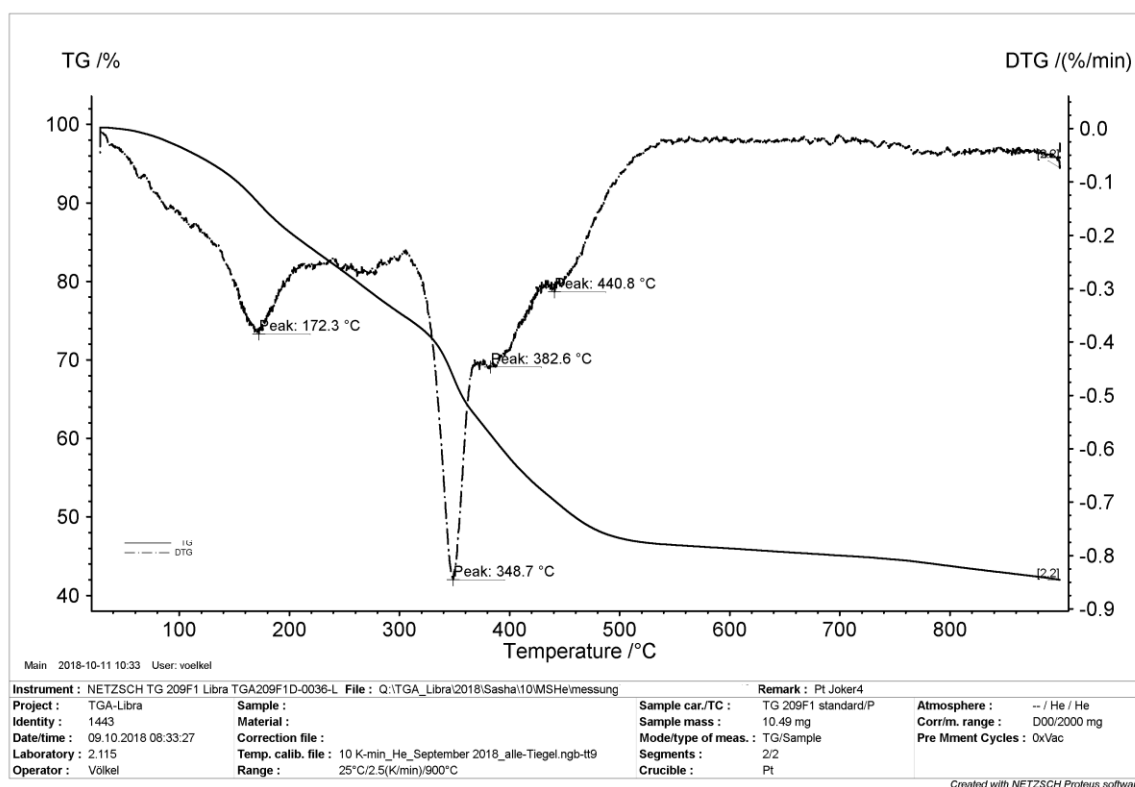


Рисунок 4.7 – Термограма комплексу $[Gd(mphpd)_3]_n$

Аналізуючи результати термічного аналізу, можна сказати, що дегідратація всіх синтезованих мономерних комплексів з алкільними замісниками, відбувається в інтервалі 120-130⁰С, що свідчить про

зовнішньосферну координацію молекул води. Втрата маси в даному температурному інтервалі супроводжується незначним ендоефектом та відповідає двом координованим молекулам води, що разом з елементним аналізом дозволяє стверджувати, що склад мономерних комплексів відповідає формулі $\text{LnL}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, де $\text{Ln}=\text{Gd(III)}, \text{Dy(III)}$, $\text{L}=\text{mphpd}, \text{dmod}, \text{dmhpd}, \text{mbphhd}$).

Незначні ендоефекти в області $195\text{--}207^\circ\text{C}$ обумовлені обумовлені плавлінням комплексів (втрата маси при цьому незначна, до 2,5%). Підвищення температури супроводжується рядом екзоефектів в діапазоні $240\text{--}290^\circ\text{C}$, що відповідає відщепленню однієї молекули ліганду, втрата маси при цьому знаходиться в діапазоні 24-28%, що добре узгоджується з розрахованою теоретично). Подальшу екзоефекти після 300°C відповідають руйнуванню органічної частини молекули, та значною втратою маси. Загалом втрата маси у досліджуваному інтервалі температур становить 75-85%. Механізм розкладу аналогічних координаційних сполу детально було описано авторами раніше [61,62].

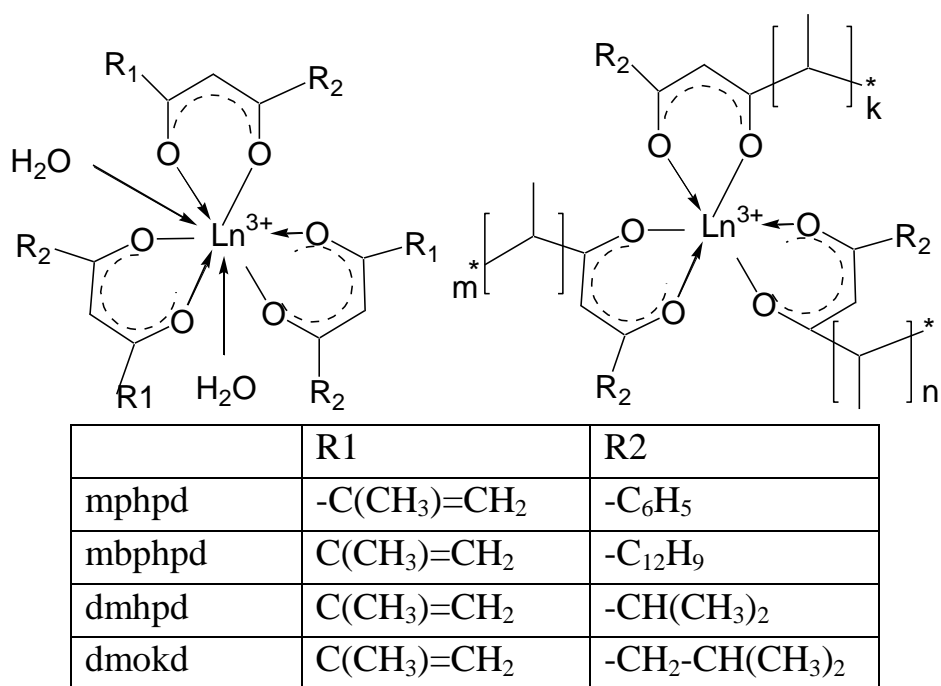
Термограми металополімерів значно відрізняються від термограм мономерних комплексів (рис. 4.7). Дегідратація метало полімерів відбувається в діапазоні $150\text{--}160^\circ\text{C}$, та супроводжується незначною втратою маси, до 1 %. Відсутність даних, щодо молекулярної маси металополімерів не дозволяє нам розрахувати теоретично можливий вміст води в полімерному комплексі, проте попередні дослідження показали, що в найближчому координаційному оточенні центрального іона молекул води немає, а вона розташована в пустотах макромолекулярного металохелату.

На кривій TG спостерігаємо значну втрату маси в області $150\text{--}350^\circ\text{C}$, проте втрата маси не супроводжується жодним ефектом, що обумовлено сублімацією комплексів, а також є додатковим підтвердженням підвищення стійкості метало полімерів у порівнянні з мономерними комплексами. Вище 350°C на кривій DTG присутній ряд екзоефектів, які свідчать про руйнування

органічної частини комплексу. Результати ІЧ-спектроскопії після ДТА свідчать, що основними продуктами розкладу, як мономерних так і полімерних комплексів є оксиди відповідних металів.

Таким чином результати термічного аналізу дозволили встановити склад синтезованих комплексів.

Враховуючи дані ІЧ-спектроскопії та ДТА схематичну будову комплексів лантанідів з β -дикетонами (на прикладі метакроїлацетофенону) можна зобразити наступним чином:



4.3. Спектрально-люмінесцентні властивості синтезованих комплексів

В спектрах дифузного відбиття та електронних спектрах поглинання синтезованих сполук гадолінію та диспрозію присутні уширені смуги в області $230\text{--}400\text{ см}^{-1}$, які можна віднести до $\pi \rightarrow \pi^*$ електронних переходів з основного (S_0) в збуджений стан (S_1) молекул лігандів (рис. 4.8). Зміщення

(70-100 нм) та уширення даної смуги, у порівнянні з її положенням для вільних лігандів може свідчити як про проходження процесу комплексоутворення, так і про вплив електронної будови металу та замісників в дикарбонільному фрагменті, а також про накладання смуг $\pi \rightarrow \pi^*$ електронного переходу та смуги перенесення заряду з ліганду на метал. Нижча інтенсивність смуги металополімерів порівняно з мономерами, очевидно, обумовлена екрануванням полімерними фрагментами сусідніх молекул, загалом інтенсивність поглинання в полімерах значно нижча ніж в мономерах, що обумовлено їх більшим розміром у порівнянні з мономерними системами.

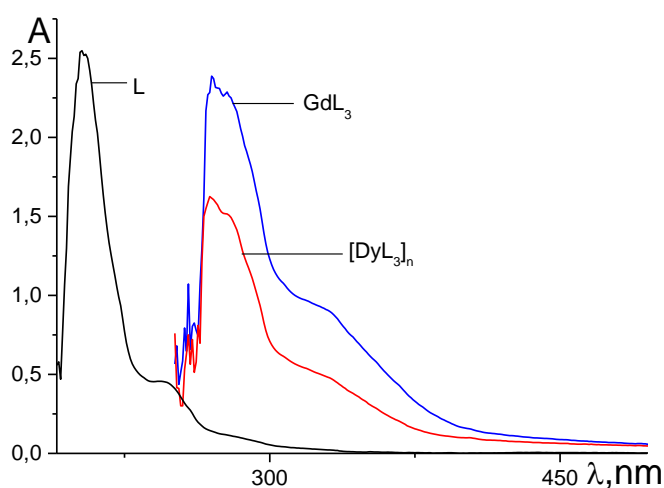


Рисунок 4.8 – ЕСП метакроїлацетофенону (L) розчинник спирт-вода (80:20), Gd(mphpd)_3 – (GdL_3) та $[\text{Gd(mphpd)}_3]_n$ – $[\text{GdL}_3]_n$ розчинник хлороформ.

Як видно з рис. 4.8 електронні спектри розчинів мономерного та полімерного комплексів в області 270-360 нм аналогічні, положення смуги $\pi \rightarrow \pi^*$ електронного переходу співпадає зі смугами f-f переходів іону гадолінію, з основного $^8\text{S}_{7/2}$ рівня.

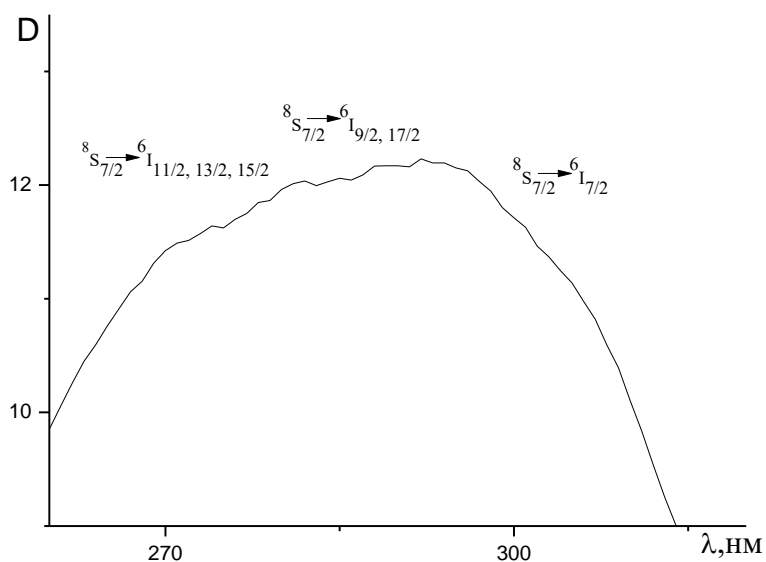


Рисунок 4.9 – СДВ $\text{Gd}(\text{dmod})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Як видно з рис. 4.9 інтенсивність переходів іона гадолінію є нижчою, порівняно з переходами іону ліганду, що обумовлено різною природою цих переходів. Так у спектрах присутні смуги. Оскільки «надчутливі» переходи на рівні ${}^6\text{P}_{5/2}$ та ${}^6\text{P}_{7/2}$ мають низьку інтенсивністю, для ідентифікації обрано іншу смугу, яка відповідає $8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{I}_{11/2,13/2,15/2}$ переходу.

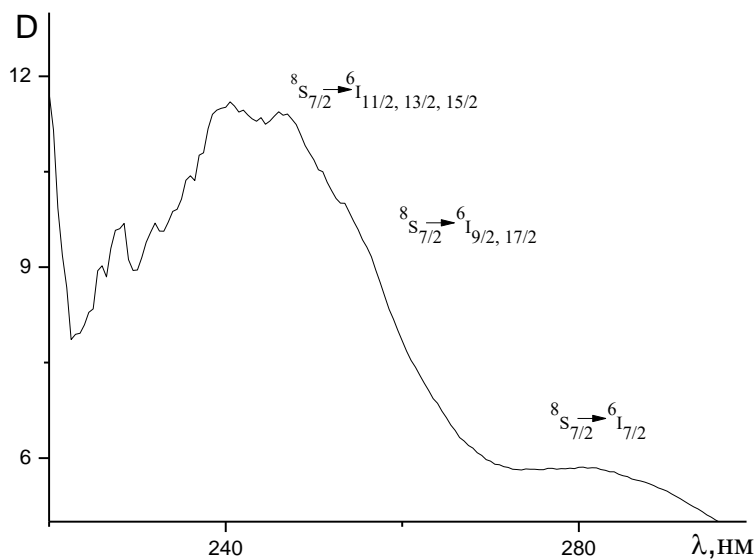


Рисунок 4.10 – Спектр дифузного відбиття $\text{Gd}(\text{mbphpd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Дана смуга розщеплена на три компоненти, ${}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6I_{11/2, 13/2, 15/2}$ ($\lambda_{\text{макс}} = 270$ нм); ${}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6I_{9/2, 17/2}$ ($\lambda_{\text{макс}} = 275$ нм) та ${}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6I_{7/2}$ ($\lambda_{\text{макс}} = 280$ нм), що дозволяє припустити не кубічну симетрію найближчого координаційного оточення. Таке розщеплення свідчить про нерівноцінність координації іонів гадолінію до донорних атомів ліганду (рис. 4.10). Аналогічна форма та положення даної смуги як у спектрах дифузного відбиття сполук так і в ЕСП свідчить про подібність будови комплексів в розчині та полікристалічному стані (рис. 4.11).

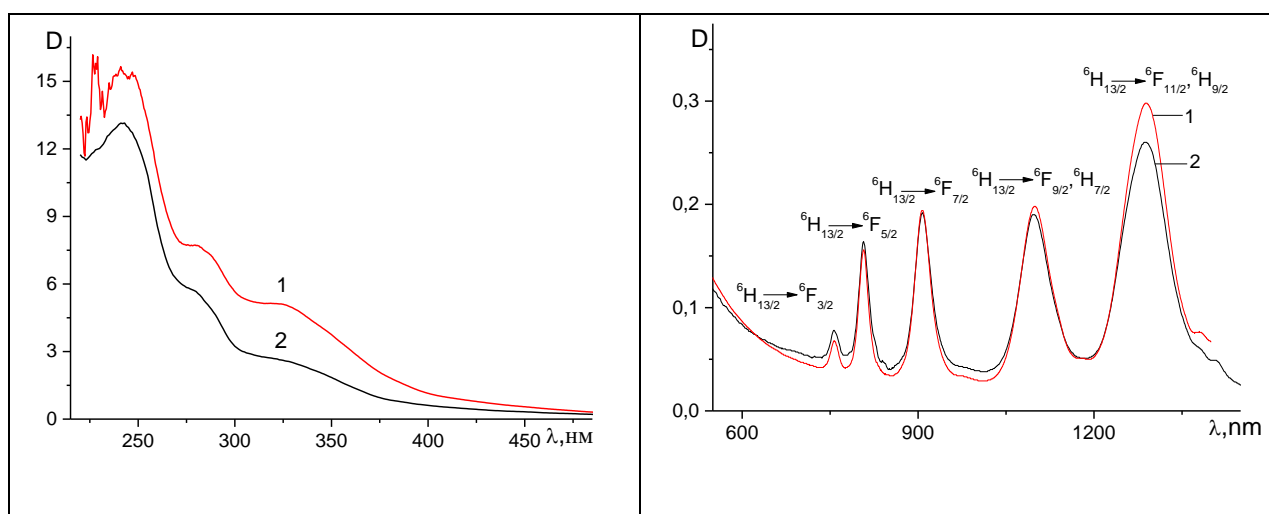


Рисунок 4.11 – Спектри дифузного відбиття 1- $\text{Dy}(\text{mvphpd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 2 – $[\text{Dy}(\text{mvphpd})_3]_n$

В спектрах дифузного відбиття координаційних сполук диспрозію спостерігається набір смуг з ${}^6H_{13/2}$ основного мультиплету (табл. 4.3)

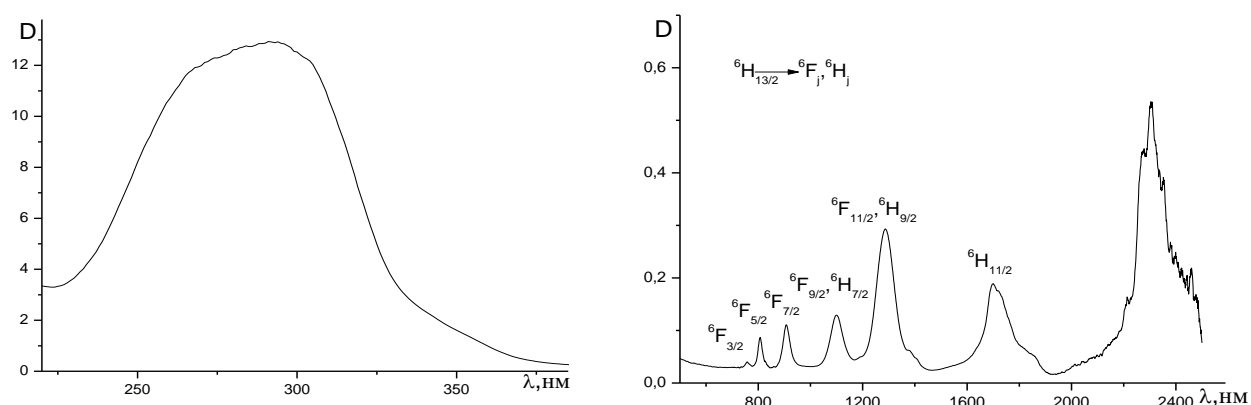


Рисунок 4.12 – Спектр дифузного відбиття $\text{Dy}(\text{dmod})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Таблиця 4.3 – Довжини хвиль переходів в СДВ координаційних сполук диспрозію (III)

	Dy(mphpd) ₃	[Dy(mphpd) ₃] _n	Dy(dmod) ₃	[Dy(dmod) ₃] _n
${}^6\text{H}_{13/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{3/2}$	756	757	756	757
${}^6\text{H}_{13/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{5/2}$	806	808	806	807
${}^6\text{H}_{13/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{7/2}$	906	909	907	908
${}^6\text{H}_{13/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{9/2}$, ${}^6\text{H}_{7/2}$	1097	1099	1099	1102
${}^6\text{H}_{13/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{11/2}$, ${}^6\text{H}_{9/2}$	1287	1289	1280	1282
${}^6\text{H}_{13/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{13/2}$, ${}^6\text{H}_{11/2}$	1697	1700	1699 1721	1700, 1725

Форма та положення смуг в спектрах дифузного відбиття мономерів та полімерів (рис. 4.11) аналогічні, що свідчить про подібну будову координаційного поліедру в мономерних та металополімерних комплексах, незначне зміщення смуг в довгохвильову область та подекуди їх уширення свідчить як про ослаблення зв'язку цюкою з лігандом у полімерах, так і про наявність обмінних взаємодій в молекулах макромолекулярних металохелатів.

На жаль метод електронної спектроскопії не дозволяє встановити симетрію чи будову координаційного поліедру для досліджуваних координаційних сполук, проте спираючись на попередні дослідження аналогічних комплексів європію, неодиму, самарію та розщеплення спектральних ліній, можемо припустити, що комплексам властива не кубічна симетрія поля лігандів. Оскільки дані координаційні сполуки є ізоморфними

до досліджених авторами [59] то їх властива а C_{4v} - симетрія, а координаційний поліедр – квадратна антипризма,.

Широкий спектр застосування лантанідвмісних сполук, зокрема їх унікальних люмінесцентних характеристик, спонукає до розширення області дослідження. Важливим аспектом для високих люмінесцентних властивостей комплексів є правильний підбір ліганду, що дозволяє уникати безвипромінювальних втрат енергії при переході з синглетного на триплетний рівень.

Як відомо, фотозбудження іонів лантанідів малоефективне через незначну здатність до поглинання світла, що обумовлено наявністю власних переходів всередині $4f$ -оболонки. Вирішити цю проблему можна шляхом передачі енергії збудження з органічних молекул на іони лантанідів. У зв'язку з цим, як вже згадувалося вище вирішальну роль відіграє вибір ліганду, бо енергія повинна не лише передаватися з центрального атома на ліганд, але й мігрувати назад. Лише при мінімальних енергіях фосфоресценції та флуоресценції можна досягти максимальних інтенсивностей люмінесценції. Тому важливе значення має різниця в енергіях між триплетним рівнем ліганду та резонансним рівнем іона металу, загалом, енергія резонансного рівня металу має бути дещо нижчою ніж енергія триплетного рівня ліганду, та знаходитись в межах $1000-3500\text{см}^{-1}$, що невілює безвипромінювальну дезактивацію резонансного рівня поруч з високою ймовірністю та ефективністю випромінювального переходу. Тому з метою визначення енергії синглетних та триплетних рівнів лігандів були досліджені спектри флуоресценції та фосфоресценції гадолінійвмісних комплексів (рис. 4.13 - 4.18). Загалом визначення енергії лігандів можна проводити записуючи спектри фосфоресценції та флуоресценції комплексів гадолінію, лантану та лютецію, що обумовлено незаповненою (лантан), наполовину заповненою (гадоліній) та повністю заповненою (лютецій) f оболонкою даних іонів. Для метакроїлацетофенону нами було записано

спектри флуоресценції як самого ліганду, так і всіх вище перерахованих комплексів на його основі. Одержані результати добре узгоджуються між собою, а отримана величина енергії є однаковою в усіх випадках.

Надалі для встановлення енергії синглетних та триплетних рівнів ліганду нами було обрано комплекси Gd(III), що обумовлено кількома причинами, а саме: високим положенням резонансного рівня Gd^{3+} (32000 см^{-1}) в порівнянні з триплетним рівнем лігандів, що запобігає перенесенню енергії від органічної частини комплексу до іону лантаніда та наявність важкого парамагнітного іона збільшує ефективність інтеркомбінаційної конверсії за рахунок змішування синглетних та триплетних рівнів («парамагнітний ефект») і, як наслідок, відношення квантового виходу фосфоресценції до квантового виходу флуоресценції (>100).

В спектрі флуоресценції $Gd(mphpd)_3$ (рис. 4.13) присутня одна безструктурна дифузна смуга з максимумами при 450, 467 та 482 нм. Спектр фосфоресценції комплексу $Gd(mphpd)_3$ являє собою широку смугу з двома максимумами при 505 та 515 нм.

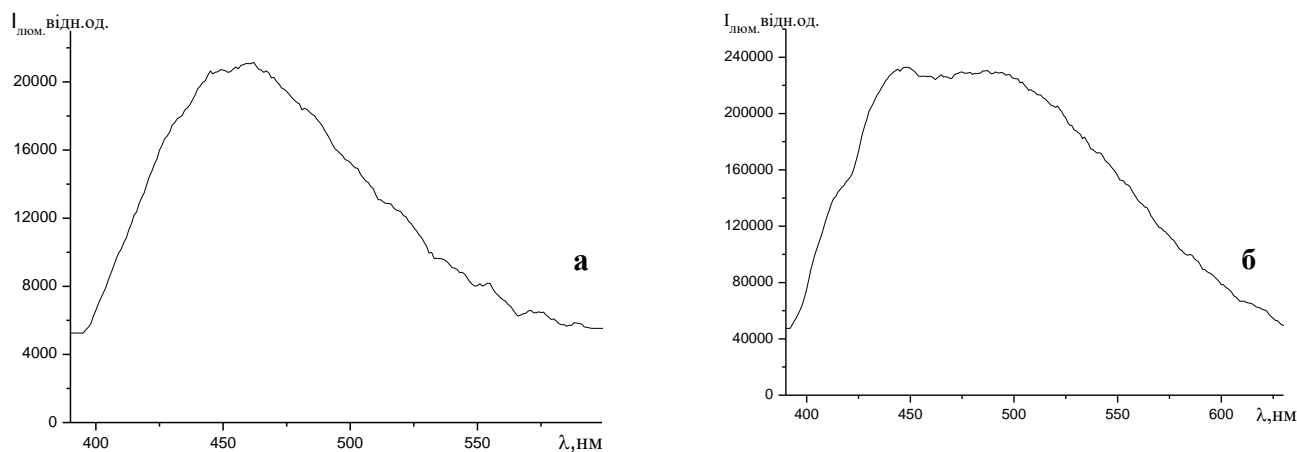


Рисунок 4.13 – Спектри флуоресценції (а) та фосфоресценції комплексу $Gd(mphpd)_3$ (розчин $CHCl_3$, $\lambda_{\text{зб.}} = 380\text{ нм}$)

Встановлено, що для метакроїлацетофенонату гадолінія значення енергії синглетного S_1 та триплетного T_1 рівнів становлять 22150 см^{-1} та 19520 см^{-1} відповідно. Аналогічні дослідження проведено для всіх гадолінієвих

комплексів. Слід відмітити, подібність між спектрами збудження та флуоресценції для комплексів з trhpd та tbrhpd, що пов'язано з однаковою природою замісників у дикетонатному фрагменті. Щодо спектрів флуоресценції і фосфоресценції гадолінієвих комплексів з аліфатичними замісниками dmhpd і dmokd рис. 4.14, то вони також мають подібну структуру. В обох випадках смуги зазнають суттєвого розщеплення, що в свою чергу ускладнює реєстрацію фотолюмінесценції інших іонів, оскільки виникає складність підбору довжини хвилі збудження. Якщо, у випадку ароматичних замісників смуга була широкою, дифузною, безструктурною, з ледь помітним розщепленням, то для аліфатичних замісників таке розщеплення досить чітко прописано, проте синглетна смуга спектру фосфоресценції (рис. 4.15) дозволяє чітко встановити енергію триплетного рівня ліганду.

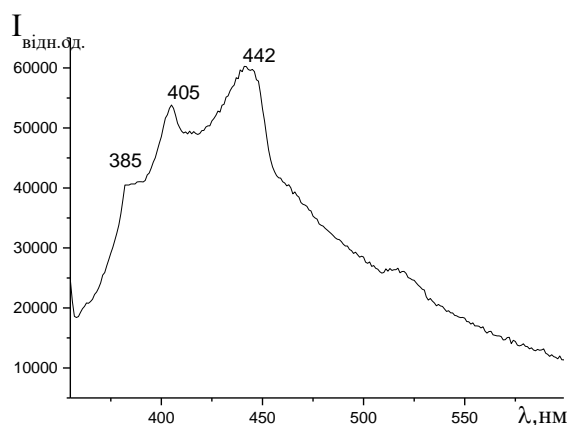


Рисунок 4.14 – Спектр флуоресценції $Gd(dmhpd)_3$ в розчині $CHCl_3$ $\lambda_{зб.}=345$ нм, $T=298K$

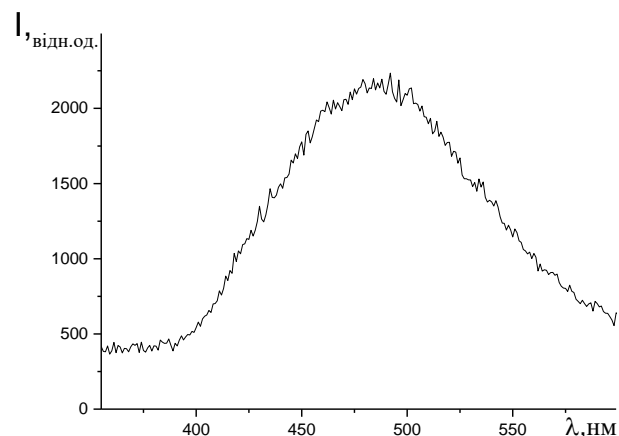


Рисунок 4.15 – Спектр фосфоресценції $Gd(dmhpd)_3$ в розчині $CHCl_3$ $\lambda_{зб.}=345$ нм, $T=77K$

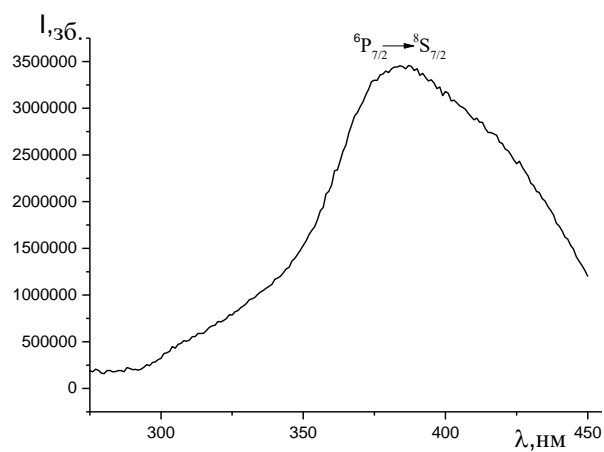


Рисунок 4.16 – Спектр збудження $\text{Gd}(\text{mbphpd})_3$ $\lambda_{\text{люм.}} = 478 \text{ нм}$

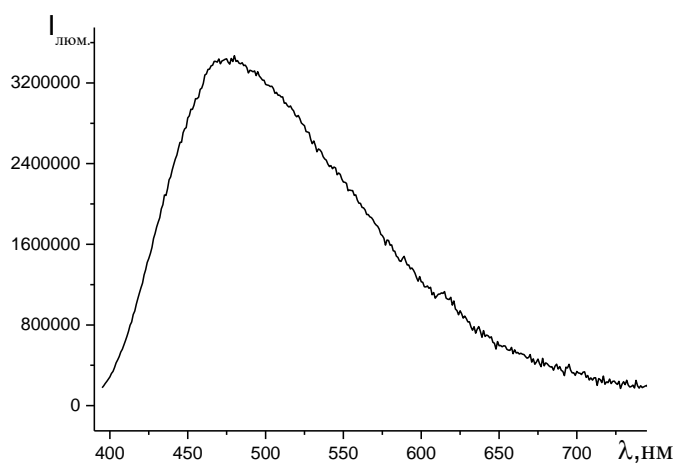


Рисунок 4.17 – Спектр флуорисценції $\text{Gd}(\text{mbphpd})_3$ $\lambda_{\text{люм.}} = 478 \text{ нм}$

Для визначення можливості внутрішньо-молекулярного переносу енергії збудження для синглетних та триплетних рівнів в полі- β -дикетонатах були проведені аналогічні дослідження.

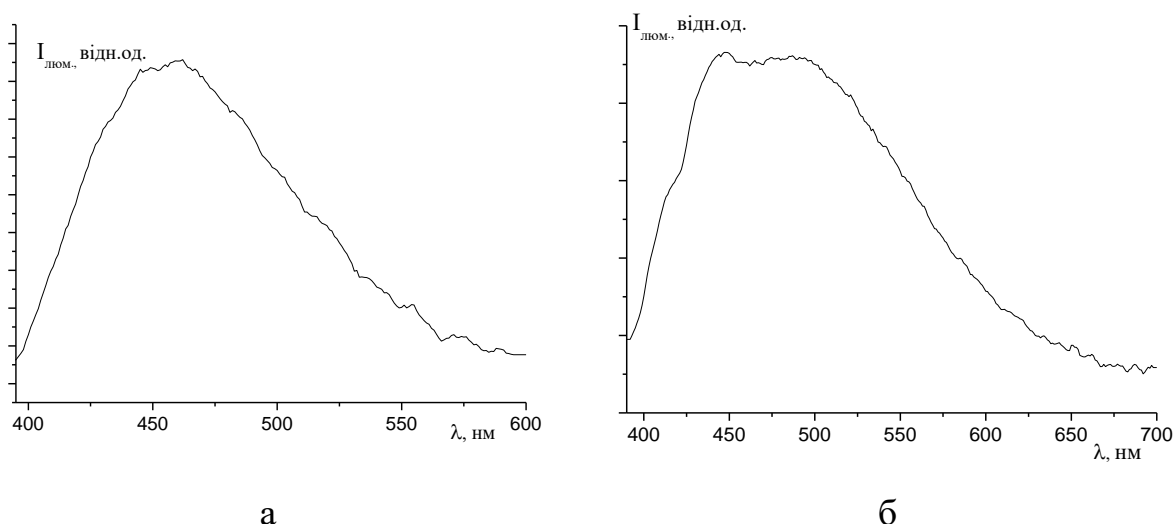


Рисунок 4.18 – Спектри флуоресценції (а) та фосфоресценції полімерного зразка $[Gd(mphpd)_3]_n$ ($CHCl_3$, $\lambda_{\text{зб.}} = 380$ нм)

В спектрі флуоресценції полімерного зразка $[Gd(mphpd)_3]_n$ (рис. 4.18, а) присутня одна дифузна смуга з максимумами при 431, 447, 461 нм. Положення максимумів в спектрі фосфоресценції $[Gd(mphpd)_3]_n$ (рис. 4.18, б) при 419 нм (плече), 449 нм і 484 нм свідчить про близьку енергію синглетних рівнів пономерного та металополімерного комплексів. Встановлено, що для $[Gd(mphpd)_3]_n$ значення синглетного рівня S_1 становить 23400 см^{-1} , а триплетного T_1 - 20800 см^{-1} . Порівнюючи енергію рівнів для мономерного та полімерного комплексів гадолінію видно, що полімеризація викликає зростання енергії збуджених рівнів на $\sim 1300 \text{ см}^{-1}$, що пов'язано з делокалізацією електронної густини в молекулі ліганду.

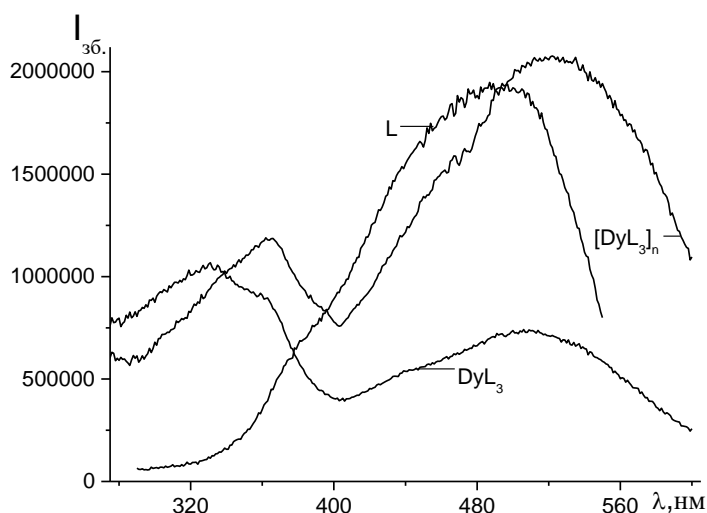


Рисунок 4.19 – Спектри збудження ліганду L (метилфенілгексендіону) мономерного та металополімерного комплексів диспрозію на його основі

Люмінесцентні властивості координаційних сполук практично не досліджувалися, що обумовлено відсутністю випромінювання внаслідок зростання без випромінюваних втрат енергії, в окремих випадках, в літературі зустрічаються публікації, щодо люмінесцентних властивостей сполук диспрозію з об'ємними лігандами, зокрема каліксаренами та оксіхінолінами. Зважаючи на високі люмінесцентні характеристики більшості іонів лантанідів з дикетонами нами було досліджено люмінесцентні властивості синтезованих координаційних сполук диспрозію.

Як видно з рис. 4.20 власна інтенсивність люмінесценції ліганду є досить високою, та спостерігається у видимій області спектру поруч зі смугою характерною випромінюючому переходу іону диспрозію. У зв'язку з цим необхідно правильно підібрати довжину хвилі збудження, що дозволить зменшити інтенсивність люмінесценції ліганду та підвищити відповідно метало комплексу. Оптимальною довжиною хвилі збудження було обрано 329 нм, що дозволило зареєструвати смугу іону диспрозію.

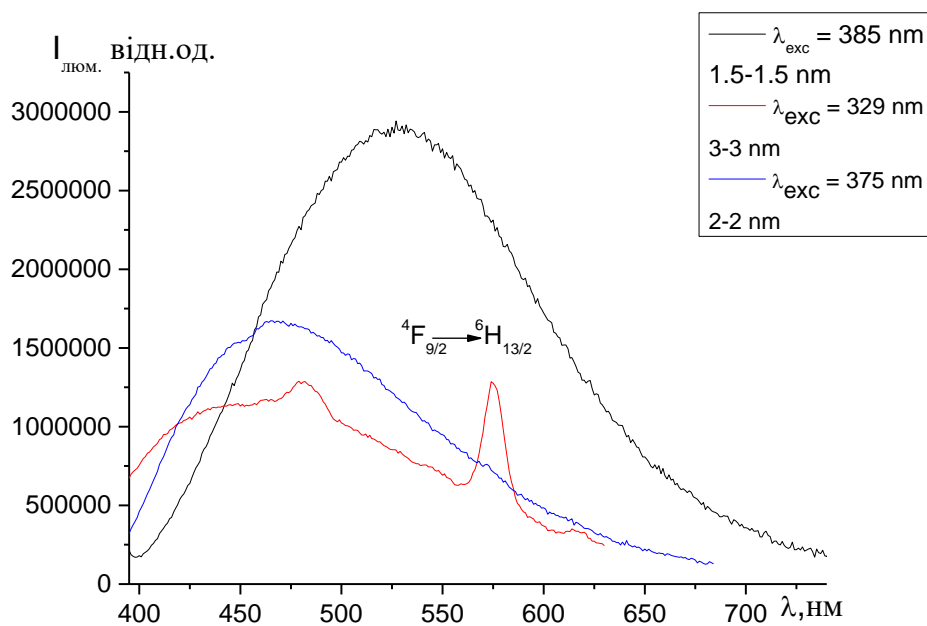


Рисунок 4.20 – Спектри люмінесценції ліганду $[\text{Dy}(\text{mphpd})_3]_n$ при різному збудженні.

Таким чином проведені дослідження дозволили встановити гідратний склад, будову та симетрію найближчого координаційного оточення ц.а.. Дослідження спектрально-люмінесцентних характеристик показали, що одержані моно- та полі комплекси диспрозію проявляють досить інтенсивну люмінесценцію у видимій області спектру, а накладання емісії ліганду сприяє підвищенню часу життя збудженого стану.

4.4. Нанорозмірність та морфологія комплексів

В останні роки особливе місце в науці займають наносистеми та наноматеріали, що обумовлено широким спектром їх властивостей та областей застосування. Так відомо, що змінюючи розмір частинок чи морфологію поверхні, можна повністю змінити їх властивості, що дозволяє

отримувати системи заданого складу з заданими властивостями. Оскільки координаційні сполуки розглянуті в даній роботі можуть бути застосовані, як контрастні речовини для МРТ діагностики в розчинах, так і як люмінесцентні матеріали в твердому стані та в плівках, викликає інтерес дослідження їх стійкості та морфологічних характеристик, як в розчині так і в твердому стані. Метод динамічного розсіяння світла дозволяє встановити дисперсність та стійкість дисперсних систем у розчині.

Було приготовано 0,0005 М розчини комплексів. Оскільки комплекси не розчинні у воді, то дослідження проводили у розчині ДМСО. Вибір розчинника обумовлений його бактерицидною, антисептичною, спазмолітичною та протизапальною дією та головне його біосумісність з організмом людини. Оскільки для контрастних речовин важливим аспектом є наявність води у складі молекули, та обмінні процеси розчини готували в чистому ДМСО, та при співвідношенні 50:50 та 70:30 ДМСО:H₂O відповідно. Проте у суміші розчинників відбувалася агломерація частинок і вже за 15 хв випадав осад. Тому, як вказувалось вище дослідження проводили лише в розчині диметилсульфоксиду.

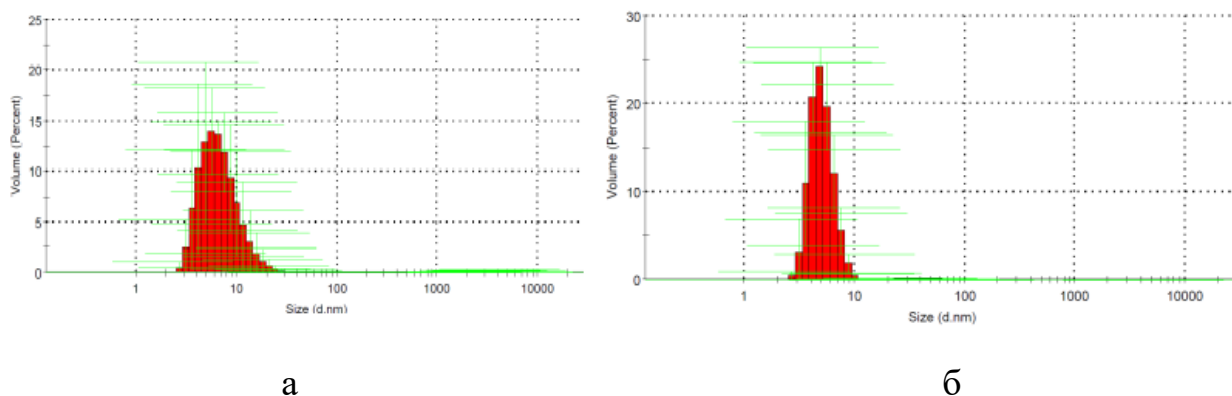


Рисунок 4.21 – Діаграми розподілу частинок за радіусами $Gd(dmokd)_3$ (а) $[Gd(dmokd)_3]_n$ (б)

Дослідження показали, що в обох випадках система є полідисперсною з рівномірним розподілом дисперсної фази в дисперсійному середовищі

Середній розмір часток мономерних комплексів знаходиться в діапазоні (15-30 нм), а металополімерів (30-50 нм) залежно від природи ліганду (рис. 4.21). Як видно з діаграм розподіл за діаметром для полімерів значно менший, що свідчить про самочинне диспергування системи в процесі проведення полімеризації. У розчині ДМСО система є стійкою, може зберігатися тривалий період часу. Слід відмітити, що для контрастних речовин дана концентрація є досить високою, а із розбавленням розчину стійкість системи зростатиме. Проте недоліком даних систем є неможливість застосування суміші розчинників, зокрема води.

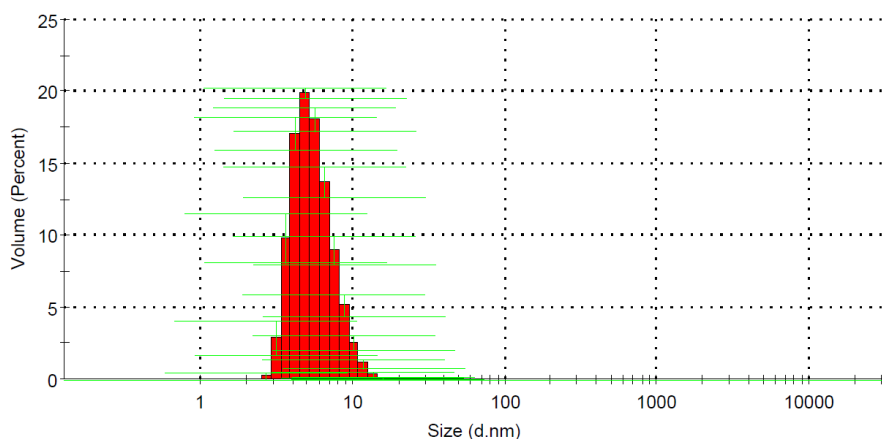
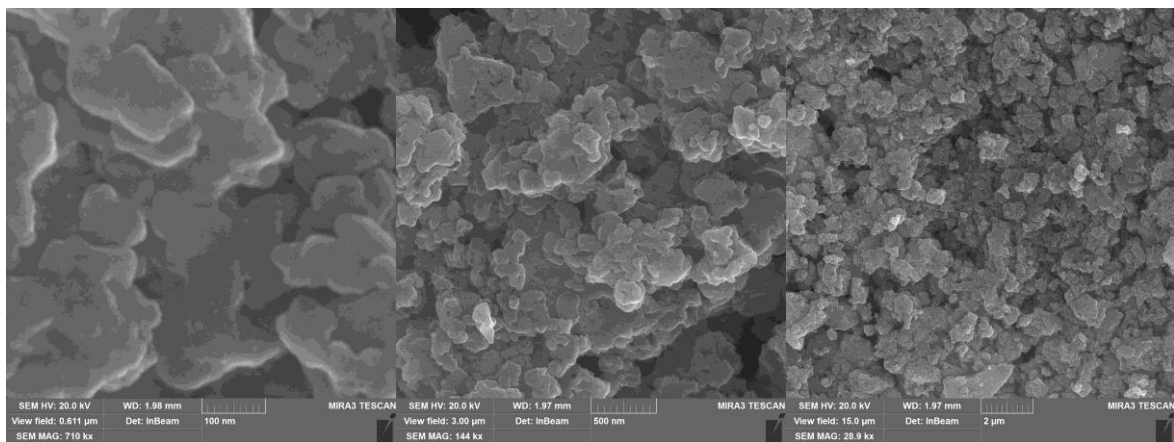


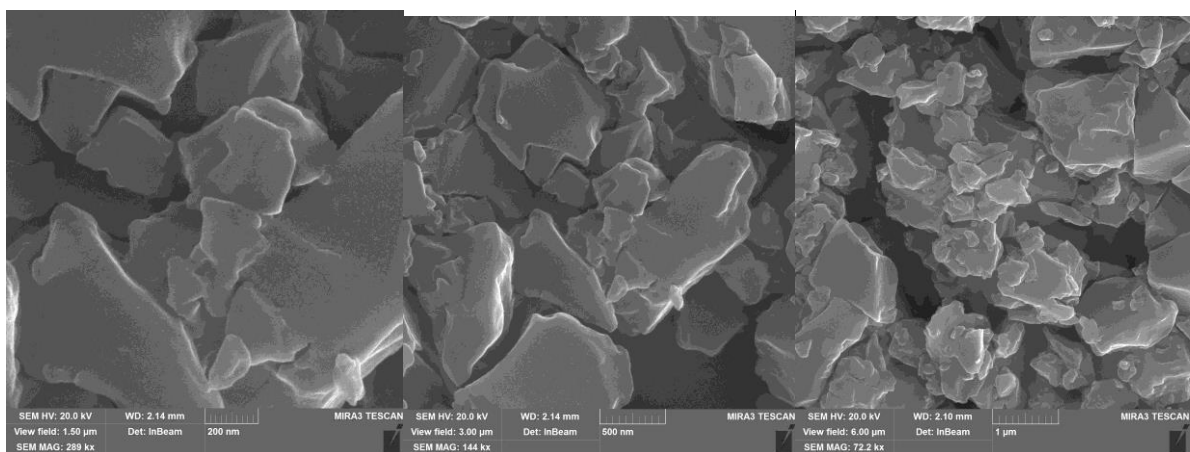
Рисунок 4.22 – Діаграма розподілу частинок за радіусами $[Dy(dmokd)_3]_n$

Вища стійкість полімерних комплексів порівняно з мономерними, краща розчинність та рівномірний розподіл дисперсної фази в дисперсійному середовищі дозволяють пропонувати дані речовини в якості тестерних зразків для контрастних речовин, попередньо провівши токсикологічні дослідження.

Дослідження кореляції між розмірністю систем в розчині та в твердому стані проводили з використанням методу електронної мікроскопії. Як видно з мікрофотографій порошоків (рис. 4.23) розмір частинок та морфологія поверхні залежать від природи замісника в молекулі ліганду.



а



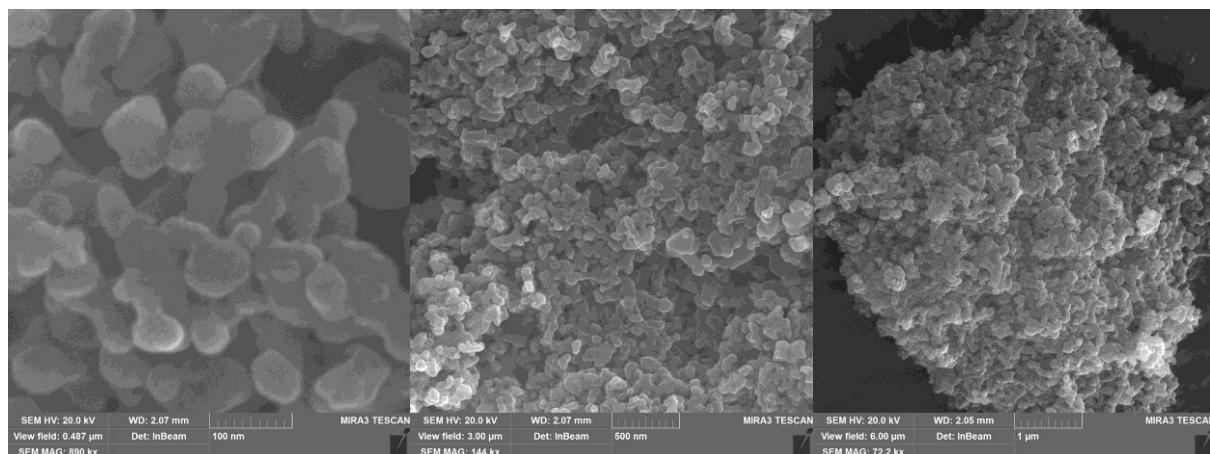
б

Рисунок 4.23 – SEM мікрофотографії порошків $\text{Gd}(\text{mbphpd})_3$ (а), $[\text{Gd}(\text{mbphpd})_3]_n$ (б) масштабна мітка 100нм, 500нм, 2мкм, 1 мкм

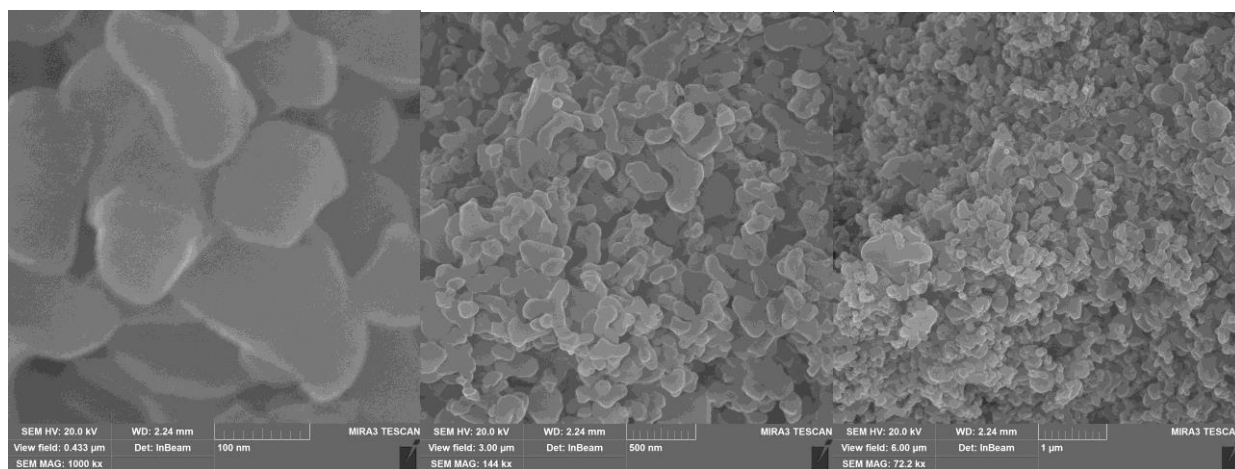
Так у випадку об'ємних лігандів спостерігаємо незначну агломерацію. Форма частинок близька до сферичної, тобто такі частинки можна віднести до одновимірних аморфних нанооб'єктів (наноструктур). Структура поверхні мономерних комплексів не однорідна, що свідчить про наявність агломерованих частинок, і як наслідок, зростання розміру окремих угруповань.

Для аліфатичних замісників, як для мономерного так і для металополімерного комплексів спостерігаємо впорядкованість структури та

морфології. Розмір часток полімеру значно більший, якщо мономерні комплекси можна віднести до одновимірних об'єктів то полімерні вже є двох- трьох вимірними нанооб'єктами, і подекуди вже є не нано- а мікроструктурними системами. Проте застосування розбавлених розчинів та нанесення плівок із розбавлених розчинів зменшує схильність частинок до коагуляції та нівелює обмінні взаємодії між сусідніми частинками (рис.4.25).

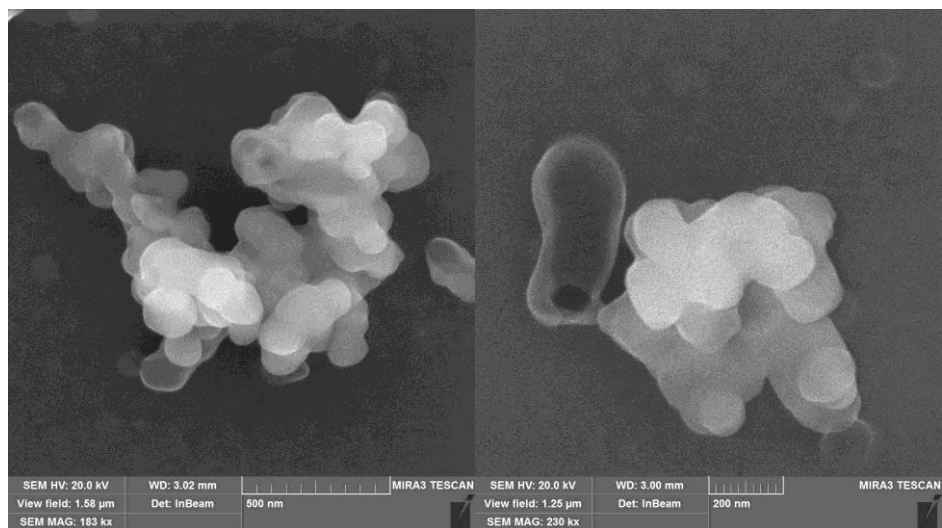


а

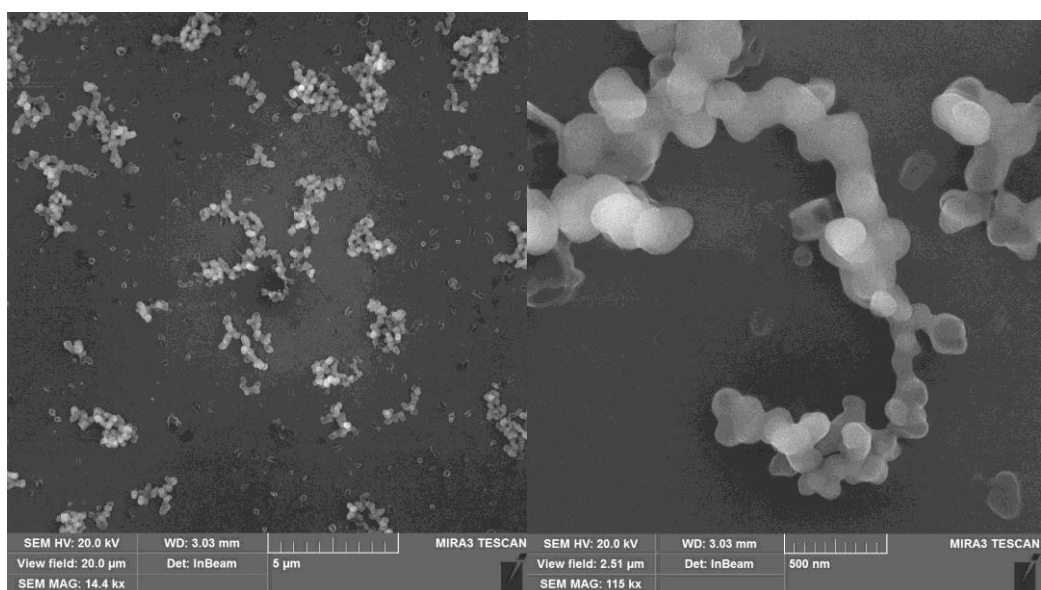


б

Рисунок 4. 24 – SEM мікрофотографії порошків $\text{Dy}(\text{dmkh})_3$ (а) та $[\text{Dy}(\text{dmkh})_3]_n$ (б), масштабна мітка 100нм, 500нм, 1мкм



а



б

Рисунок 4.25 – Мікрофотографії одержані з розчинів $\text{Gd}(\text{dmokh})_3$ (а) та $[\text{Gd}(\text{dmokh})_3]_n$

Таким чином переважно всі досліджувані системи належать до аморфних наноструктурних систем.

ВИСНОВКИ

1. Вдосконалено методику та синтезовано 8 мономерних та полімерних координаційних сполук гадолінію (III) та диспрозію (III) 6 з яких вперше.

2. З використанням фізико-хімічних методів аналізу визначено склад та будову синтезованих комплексів. Встановлено, що комплексам властива C_{4v} симетрія найближчого координаційного оточення, координаційний поліедр – квадратна антипризма.

3. Методом PM7 за допомогою моделі SPARKLE проведено квантово хімічні розрахунки молекул – енергетичні характеристики, дипольні моменти, іонізаційні потенціали та оптимізовано геометрію молекул.

4. Досліджено спектрально-люмінесцентні властивості комплексів, визначено енергії синглетних та триплетних рівнів лігандів, показано, що комплекси диспрозію можуть бути використані, як прекурсори люмінесцентних матеріалів.

5. Встановлено дисперсність та морфологія всіх досліджуваних систем. Показано, що практично всі системи є аморфними наноструктурними об'єктами та не потребують додаткової стабілізації. Встановлено, що в процесі полімеризації відбувається самочинне диспергування і металополімерні системи наближаються до монодисперсних. Більший розмір часток метало полімерів обумовлений здатністю полімерів утворювати глобулярні структури внаслідок зменшення вільної поверхневої енергії.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коновалов А.Н., Корниенко В.Н., Пронин И.Н. Магнитнорезонансная томография в нейрохирургии. М.: КондорМ., 1997. 697 с.
2. Якобсон М.Г., Подоплелов А.В., Рудых С.Б. Введение в МР-томографию. Новосибирск: СО РАМН. 1991. 271 с.
3. Сергеев П.В., Панов О.В., Егорова С.В. и др. Искусственное контрастирование при магнитно#резонансной // Вестн. рентгенолог. – 1997. – № 1. – С. 45–51.
4. Flacke S., Fischer S., Scott M.J. et al. Novel MRI contrast agent for molecular imaging of fibrin: implications for detecting vulnerable plaques // Circulation. 2001. V. 104, № 11. P. 1280—1285.
5. Aime S., Barge A., Cabella C. et al. Targeting cells with MR imaging probes based on paramagnetic Gd(III) chelates // Current pharmaceutical biotechnology. – 2004. – Vol. 5 (6). – P. 509–518.
6. Louie A.Y., Huber M.M., Ahrens E.T. et al. In vivo visualization of gene expression using magnetic resonance imaging // Nat. Biotechnol. – 2000. – Vol. 18. – P. 321–325.
7. Hsieh A. Mapping pharmaceuticals in tissues using MALDI imaging mass spectrometry // Drug Discovery & Development. 2006. № 10. P. 12—16.
8. Tyszka J.M., Fraser S.E., Jacobs R.E. Magnetic resonance microscopy: recent advances and applications // Current Opinion in Biotechnology. – 2005. – Vol. 16. – P. 93–99.
9. Hyslop W.B., Balci N.C., Semelka R.C. Future horizons in MR imaging // Magn. Reson. Imaging. Clin. N. Am. 2005.V. 13, № 2. P. 211—224.
10. J. Wahsner, Eric M. Gale. Chemistry of MRI Contrast Agents: Current Challenges and New Frontiers // Chemical Reviews. – 2019. – Vol. 119. – p.957–1057.

- 11.Reimer, P.; Balzer, T. Ferucarbotran. A New Clinically Approved RES-Specific Contrast Agent for Contrast Enhanced MRI of the Liver: Properties, Clinical Development, and Applications // *European Radiology*. – 2003.- Vol. 13. – P.1266–1276.
- 12.Caravan, P.; Amedio. When are Two Waters Worse Than One? Doubling the Hydration Number of a Gd–DTPA Derivative Decreases Relaxivity // *Chemical European Journal*. - 2005.- Vol. 11. – p. 5866–5874.
- 13.Gibby, W. A. Comparison of Gd DTPA-BMA (Omniscan) versus GdHP-DO3A (ProHance) Retention in Human Bone Tissue by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy // *Invest. Radiol*. - 2004. – Vol. 39. – p. 138–142.
- 14.Caravan, P.; Ellison, J. J. Gadolinium(III) Chelates as MRI Contrast Agents: Structure, Dynamics, and Applications // *Chem. Rev*. - 1999. – Vol. 99. – p.2293–2352.
- 15.Fries, P. H.; Belorizky, E. Electronic Relaxation of Paramagnetic Metal Ions and NMR Relaxivity in Solution: Critical Analysis of Various Approaches and Application to a Gd(III)-Based Contrast Agent // *J. Chem. Phys*. - 2005. - Vol. 123. – p.510-526.
- 16.Ahn, S. S.; Kim, M. Added Value of Gadoteric Acid–Enhanced Hepatobiliary Phase MR Imaging in the Diagnosis of Hepatocellular Carcinoma // *Radiology* 2010. - Vol. 255. - p.459–466.
- 17.Mayer, F.; Platas-Iglesias. NMR and Density Functional Theory Study of the Dynamics of the Carboxylate Groups in DOTA Complexes of Lanthanides in Aqueous Solution // *Inorg. Chem*. – 2012. – Vol. 51. - p.170–178.
- 18.Howard, J. A. K.; Kenwright, A. Structure and Dynamics of all of the Stereoisomers of Europium Complexes of Tetra (Carboxyethyl) Derivatives of DOTA: Ring Inversion is Decoupled from Cooperative Arm Rotation in the

- RRRR and RRRS Isomers // Chem. Commun. - 1998. – Vol.10. – p. 1381–1382.
19. Port, M.; Corot, C.; Rousseaux. A Rapid Clearance Blood Pool Agent for Magnetic Resonance Imaging: Preliminary Results // Magn. Reson. Mater. Phys. - 2001. – Vol. 12. – p.121–127.
 20. Lewis J., Long R.F., Oldham C. Metal- β -diketone complexes. Part I. Metalcarbon bonding in some platinum acetylacetonates // J.Chem.Soc. - 1965. Vol.5. – p. 6740-6747.
 21. G. Ahumada, M. Fuentealba. Novel Co(II), Ni(II) and Cu(II) complexes involving a 2- thienyl and trifluoromethyl containing symmetrically-substituted tetradentate Schiff-base ligand: Syntheses, structures, electrochemical and computational studies // Polyhedron. - 2018. – Vol.151.– p. 279-286.
 22. N. A. Kryuchkova, P. A. Stabnikov, A. V. Kalinkin, E. Yu. Fursova An X-ray photoelectron spectroscopy and quantum chemical study of copper(II) β -diketonates and Cu(HFA)₂ complexes with imidazoline ligands. // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. - 2016. – Vol. 212. P. 11-20.
 23. Іваха Н. Б. Синтез і властивості моно- та полімерних β -дикарбонільних комплексів Cu(II), Ni(II), Nd(III), Er(III), Yb(III) : дис. канд. хім. наук : 02.00.01 / Іваха Надія Борисівна – Київ, 2018. – 193 с.
 24. Mazurenko Y.A., Gerasimchuk A.I. Electrochemical Synthesis of Volatile Coordination Metal Compounds as precursors for functional material synthesis by the CVD-methods // Kluwer Academic Publ. Netherlands. - 2003. – p.511-516.
 25. S.I. Dorovskikh, E.S. Filatov, P.A. Stabnikov, N.B. Morozova, I.K. Igumenov N,N- and O,N- Coordinated Co(II) β – Diketonate Derivatives: Synthesis, Structures, Thermal Properties and MOCVD Application // Physics Procedia. - 2013. - 46. - P.193-199.

26. G.Ahumada, M.Fuentealba, T.Roisnel, S.Kahlal, R.Córdova, D.Carrillo, J.Y. Saillard, J.-R.Hamon, C.Manzur Spectroscopic, structural, electrochemical and computational studies of some new 2-thienyl-containing β -diketonate complexes of cobalt(II), nickel(II) and copper(II) // *Journal of Molecular Structure*. - 2017. Vol. 1150. – p. 531-539.
27. Волков С.В., Мазуренко Е.А., Железнова Л.И. Электронные спектры поглощения β -дикетонатов кобальта (II) в газовой фазе // *Укр. Хим. журн.* 1977. - 3. – с.289-291.
28. Волков С.В., Врочинский С.Л., Герасимчук А.И., Мазуренко Е.А. Способ получения летучих β -дикетонатов металлов, А.С. №1334645 от 14.07.1987.
29. Герасимчук А.И., Мазуренко Е.А., Волков С.В., Железнова Л.И. Раскрытие хелатного цикла в β -дикетонатных комплексах металлов // *Коорд. хим.* - 1987. - 13. - С.1313-1317.
30. Skopenko V.V., Amirkhanov V.M., Slyva T.Iu., Vasylychenko I.S., Anpilova E.L., Garnovskiy A.D. Different types of metal complexes based on chelating β -diketones and their structural analogues // *Russ. Chem. Rew.* – 2004. Vol. 8. – p. 73-80.
31. G.Ahumada, M.Fuentealba, T.Roisnel, S.Kahlal, D.Carrilla, R.Cordova, J.Y.Saillard, C.Manzur Novel Co(II), Ni(II) and Cu(II) complexes involving a 2-thienyl and trifluoromethyl containing symmetrically-substituted tetradentate Schiff-base ligand: Syntheses, structures, electrochemical and computational studies // *Polyhedron*. - 2018. – Vol. 151 – p. 279-286.
32. N. A.Kryuchkova, P. A.Stabnikov, A. V.Kalinkin, E. Yu.Fursova An X-ray photoelectron spectroscopy and quantum chemical study of copper(II) β -diketonates and Cu(HFA)₂ complexes with imidazoline ligands // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. - 2016. – Vol. 212. – p. 11-20.

33. M. Kołodziej, A. Walczak, Z. Hnatejko, J. Harrowfield, A. R. Stefankiewicz
Unsymmetrical bidentate ligands as a basis for construction of ambidentate
ligands for functional materials: Properties of 4,4-dimethyl-1-
phenylpentane-1,3-dione // *Polyhedron*. - 2017. - 137. – p.270-277.
34. G. Ahumada, M. Fuentealba, T. Roisnel, S. Kahlal, R. Córdova, D. Carrillo, J. Y.
Saillard, J.-R. Hamon, C. Manzur Spectroscopic, structural, electrochemical
and computational studies of some new 2-thienyl-containing β -diketonate
complexes of cobalt(II), nickel(II) and copper(II) // *Journal of Molecular
Structure*. – 2017. – Vol. 1150.- p. 531-539.
35. Angelescu E., Pavela O.D., Ionescu R., Birjega R., Badea M.,
Zavoianu R. Transition metal coordination polymers $\text{MeX}_2(4,4\text{-bipyridine})$ ($\text{Me} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$; $\text{X} = \text{Cl}^-$, CH_3OCO^- , acetylacetonate)
selective catalysts for cyclohexene epoxidation with molecular oxygen
and isobutyraldehyde. *J. of Mol. Catalysis A: Chemical*. 2012, 352, 21– 30.
36. Deepthi T. V., Venugopalan P. Synthesis, characterization and biological
studies on Ni(II) and Cu(II) complexes of two novel α,β -unsaturated 1,3-
diketones related to curcuminoids. *Inorg. Chim. Acta*. 2016, 7, 564-569.
37. Thornton A. D. Infrared spectra of metal β -ketoenolates and related
complexes. *Coordination Chem. Reviews*. 1990, 104, 173-243.
38. Nehoroshkov V.P., Kamalov G.L., Geltvai I.I., et al. About the
relationship between IR spectral properties of β -diketonates 3d-transition
metals and their structure. *Russ. J. Coord. chem*. 1984, 10, 4, 459-465.
39. Badea M., Olar R., Marinescu D., Vasile G. and Stoleriu S. Thermal stability
of some complex compounds with allylacetoacetate as ligand. *J. Thermal
Analysis And Calorimetry*. 2005, 80, 679–682.
40. Zharkova, S.V. Sysoev, A.E. Turgambaeva, I.K. Igumenov G.I. Thermal
behavior of a series of monomeric Ni(II) complexes with β -iminoketones
Thermochimica Acta. 2013, 560, 7– 11.

- 41.Choppin G.R., Gschneidner K.A., Eyring L., Lander G.H. Lanthanides/Actinides: Physics - II, Volume 19, 1st Edition. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. 1994, 18, 1-674.
- 42.Герасимчук А.И., Мазуренко Е.А., Волков С.В., Железнова Л.И. Раскрытие хелатного цикла в β -дикетонатных комплексах металлов. Коорд. хим. 1987, 13, 10, 1313-1317.
- 43.Pasko S., Hubert-Pfalzgraf L.G., Abrutis A., Vaissermann J. Synthesis and molecular structures of cobalt(II) β -diketonate complexes as new MOCVD precursors for cobalt oxide films. Polyhedron. 2004, 23, 735–741.
- 44.Мартыненко Л.И., Кузьмина Н.П., Григорьев А.Н. Особенности хелатообразования в летучих карбоксилатах и β -дикетонатах редкоземельных элементов. Рос. Хим. Ж. 1996, 40, 4-5, 110-117.
- 45.Cheng S., Yuguo F., Guofa L., Yutian W., Pinzhe L. Synthesis and crystal structures of series of rra(acetylacetonate)lanthanide(III). Chem. J. Chin. Uni. 1983, 4, 769.
- 46.Bychkov A.N., Sokolov E.A., Deniskin Y.I., Kydralieva K.A., Dzhardimalieva G.I., Barinov V.S. Nanocomposite materials based on metal containing nanoparticles and thermoplastic polymer matrices: formulation and properties. International Journal of Nanomechanics Science and Technology. 2017, 8, 7-25.
- 47.Shahalizad A., Aléo A.D., Andraud C., Sazzad M. H., Kim D.-H., Tsuchiya Y., Ribierre J.-C., Nunzi J.-M., Adachi C. Near infrared electroluminescence from Nd(TTA)3phen in solution-processed small molecule organic light-emitting diodes. Organic Electronics. 2017, 44, 50- 58.
- 48.Bünzli J-C. G., Eliseeva S. V. Lanthanide NIR luminescence for telecommunications, bioanalyses and solar energy conversion. J. of rare earths. 2010, 28, 6, 824 -842.
- 49.Zhuravlev K.P., Kudryashova V.A., Tsaryuk V.I. Luminescence and energy transfer processes in europium and terbium complexes with 2-substituted

- cycloalkanones and 1,10-phenanthroline derivatives. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2016, 314, 14-21.
50. Yan B., Zhang H., Wang S., Ni J.J. *Photochem. Photobiol. A: Chemistry*. 1998, 116, 209.
 51. Z. Ahmed, K. Iftikhar Synthesis, luminescence and NMR studies of lanthanide (III) complexes with hexafluoroacetylacetone and phenanthroline. Part II. *Inorg. Chim. Acta*, 2012, 392, 165–176.
 52. Freire R. O., Rocha G. B., Simas A. M. Sparkle model for the calculation of lanthanide complexes : AM1 parameters for Eu(III), Gd(III), and Tb(III) // *Inorganic Chemistry*. 2005. Vol. 44. P. 3299–3310.
 53. Freire R. O., Rocha G. B., Simas A. M. Theoretical design of highly luminescent europium (III) complexes : A factorial study // *J. Braz. Chem. Soc*. 2009. Vol. 20. P. 1638–1645.
 54. Freire R. O., Simas A. M. Sparkle/PM6 parameters for all lanthanide trications from La(III) to Lu(III) // *J. of Chem. Theory and Computation*. 2010. Vol. 6. P. 2019– 2023.
 55. Rodrigues D. A., Costa N. B. da, Freire R. O. Experimental and Theoretical Studies on the Structure and Photoluminescent Properties of New Mononuclear and Homodinuclear Europium(III) β -Diketonate Complexes // *J. Chem. Inf. Model*. 2010. Vol. 51. P. 45–51.
 56. Oliveira C. A. F. de, Silva F. F. da, Malvestiti I., Malta V. R. dos S., Dutra J. D. L., Costa Jr. N. B. da, Freire R. O., Alves S. Jr. Synthesis, characterization, luminescent properties and theoretical study of two new coordination polymers containing lanthanide Ce(III) or Yb(III) and succinate ions // *J. of Molec. Structure*. 2013. Vol. 1041. P. 61–67.
 57. Rodrigues M. O., Dutra J. D. L., Nunes L. A. O., Sá G. F. de, Azevedo W. M. de, Silva P., Paz F. A. A., Freire R. O., Júnior S. A. Inkjet Printing of Lanthanide–Organic Frameworks for Anti-Counterfeiting Applications // *J Phys. Chem. C*. 2012. Vol. 116. P. 19951– 19957.

58. Нехорошков В.П., Камалов Г.Л., Желтвай И.И., Ососков А.К., Берестецкая Е.Д. // Координац. хим. – 1984. – 10. – № 4. – С. 459–465.
59. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1991.
60. Мовчан Т.И., Соловьева Т.И., Петрова Л.А., Волошановски И.С., Белов Г.П., Помогайло А.Д. // Известия АН, Сер. хим., -1994, № 1, С. 43-47.
61. I. Savchenko, A. Berezhnytska, E. Trunova, N. Rusakova, Ya. Fedorov, G. Grozduyk Poly complexes based unsaturated β -diketones and rare earth elements for optoelectronics// Molec.Crys.Liquid. Crys 2016 - VOL. 640. - 1–1 <http://dx.doi.org/10.1080/15421406.2016.1257311>.
62. Мовчан Т.И., Соловьева Т.И., Петрова Л.А., Волошановски И.С., Белов Г.П., Помогайло А.Д. // Известия АН, Сер. хим., -1994. - № 1, С. 43-47.

ДОДАТОК А (ВИХІДНІ ФАЙЛИ МОРАС РОЗРАХУНКУ ЛІГАНДІВ)

1. Mphpd

2.

SUMMARY OF PM7 CALCULATION, Site No: 31091

18.289W)

2019

= 276

MOPAC2016 (Version:

Sun Jan 13 18:13:00

No. of days remaining

Empirical Formula: C12 H12 O2 = 26 atoms

PM7
phen

GEOMETRY OPTIMISED USING EIGENVECTOR FOLLOWING (EF).
SCF FIELD WAS ACHIEVED

KJ/MOL	HEAT OF FORMATION	=	-44.77562 KCAL/MOL =	-187.34118
	TOTAL ENERGY	=	-2225.89859 EV	
	ELECTRONIC ENERGY	=	-13136.08614 EV	
	CORE-CORE REPULSION	=	10910.18754 EV	
	GRADIENT NORM	=	0.89694 = 0.17590 PER ATOM	
	DIPOLE	=	2.17881 DEBYE	POINT GROUP:
C1	NO. OF FILLED LEVELS	=	36	
	IONIZATION POTENTIAL	=	10.227244 EV	
	HOMO LUMO ENERGIES (EV)	=	-10.227 -0.697	
	MOLECULAR WEIGHT	=	188.2256	
	COSMO AREA	=	215.55 SQUARE ANGSTROMS	
	COSMO VOLUME	=	242.75 CUBIC ANGSTROMS	

MOLECULAR DIMENSIONS (Angstroms)

Atom	Atom	Distance
H 22	H 18	7.77215
H 23	H 15	5.44694
H 16	O 1	5.09160

SCF CALCULATIONS	=	40
WALL-CLOCK TIME	=	0.453 SECONDS
COMPUTATION TIME	=	0.859 SECONDS

FINAL GEOMETRY OBTAINED

PM7
phen

O	0.00000000	+0	0.00000000	+0	0.00000000	+0	0	0	0
C	1.20500769	+1	0.00000000	+0	0.00000000	+0	1	0	0
O	3.54346687	+1	144.6101824	+1	0.00000000	+0	2	1	0

C	1.20665214	+1	26.7202912	+1	49.6043762	+1	3	2	1
C	1.51094476	+1	120.3990819	+1	-24.6055229	+1	2	1	3
C	1.48154378	+1	121.4505160	+1	145.0512004	+1	4	3	2
C	1.39660737	+1	117.9864196	+1	-30.8656019	+1	6	4	3
C	1.39288954	+1	119.8501668	+1	-178.8802422	+1	7	6	4
C	1.39397562	+1	119.9203588	+1	-0.6978144	+1	8	7	6
C	1.39473014	+1	120.1809378	+1	-0.2147226	+1	9	8	7
C	1.39247675	+1	120.0480021	+1	0.5639939	+1	10	9	8
C	1.48867110	+1	122.0739755	+1	179.7819415	+1	2	1	5
C	1.33280230	+1	121.8367811	+1	126.0489183	+1	12	2	1
C	1.48636795	+1	113.7425365	+1	-53.0020294	+1	12	2	1
H	1.11419809	+1	110.3654436	+1	5.3274344	+1	5	2	1
H	1.09263758	+1	119.6781561	+1	-178.5153155	+1	7	6	11
H	1.08855644	+1	119.9872361	+1	179.6409263	+1	8	7	6
H	1.08937901	+1	119.9167640	+1	-179.9589704	+1	9	8	7
H	1.08894612	+1	120.0730250	+1	-179.5392680	+1	10	9	8
H	1.09179445	+1	119.7120967	+1	179.7457030	+1	11	10	9
H	1.08054857	+1	123.2599828	+1	-178.9050484	+1	13	12	2
H	1.07955241	+1	124.1975437	+1	0.8204833	+1	13	12	2
H	1.09776650	+1	112.8463166	+1	-4.7998487	+1	14	12	13
H	1.10382617	+1	110.9803084	+1	-125.2400540	+1	14	12	13
H	1.10240622	+1	111.4970412	+1	115.8377421	+1	14	12	13
H	1.11506407	+1	109.3303467	+1	-108.9691167	+1	5	2	1

3. mbphpd

SUMMARY OF PM7 CALCULATION, Site No: 31091

MOPAC2016 (Version: 18.289W)

Thu May 09 19:03:28 2019

No. of days remaining = 160

Empirical Formula: C18 H15 O2 = 35 atoms

PM7
biphen

GEOMETRY OPTIMISED USING EIGENVECTOR FOLLOWING (EF).
SCF FIELD WAS ACHIEVED

KJ/MOL	HEAT OF FORMATION	=	29.46740	KCAL/MOL	=	123.29161
	TOTAL ENERGY	=	-3001.14828	EV		
	ELECTRONIC ENERGY	=	-20620.19150	EV		
	CORE-CORE REPULSION	=	17619.04322	EV		
	GRADIENT NORM	=	0.79674	= 0.13467	PER ATOM	
	DIPOLE	=	2.52617	DEBYE	POINT GROUP:	
C1	(SZ)	=	0.500000			
	(S**2)	=	0.815921			

NO. OF ALPHA ELECTRONS	=	50
NO. OF BETA ELECTRONS	=	49
IONIZATION POTENTIAL	=	9.472639 EV
ALPHA SOMO LUMO (EV)	=	-9.561 -1.061
BETA SOMO LUMO (EV)	=	-9.473 -1.101
MOLECULAR WEIGHT	=	263.3153
COSMO AREA	=	288.66 SQUARE ANGSTROMS
COSMO VOLUME	=	332.93 CUBIC ANGSTROMS

MOLECULAR DIMENSIONS (Angstroms)

Atom	Atom	Distance
H 35	H 21	11.52853
H 23	H 33	5.37012
H 15	H 20	5.12179
SCF CALCULATIONS	=	67
WALL-CLOCK TIME	=	1.969 SECONDS
COMPUTATION TIME	=	3.812 SECONDS

FINAL GEOMETRY OBTAINED

PM7
biphen

O	0.00000000	+0	0.00000000	+0	0.00000000	+0	0	0	0
C	1.20500930	+1	0.00000000	+0	0.00000000	+0	1	0	0
O	3.54393177	+1	147.0371279	+1	0.00000000	+0	2	1	0
C	1.20565001	+1	26.8299886	+1	58.3477053	+1	3	2	1
C	1.50799274	+1	120.5059030	+1	-35.5680118	+1	4	3	2
C	1.48237871	+1	121.5128558	+1	144.0669978	+1	4	3	2
C	1.39968690	+1	118.4124410	+1	-35.1069391	+1	6	4	3
C	1.39674684	+1	121.3915130	+1	-178.0748292	+1	7	6	4
C	1.40721349	+1	120.0967533	+1	-0.6731848	+1	8	7	6
C	1.36734006	+1	113.4878159	+1	-0.1715507	+1	9	8	7
C	1.35703233	+1	131.2127256	+1	0.4077418	+1	10	9	8
C	1.48908732	+1	121.8047253	+1	-179.6834081	+1	2	1	5
C	1.33293703	+1	121.7298258	+1	127.7185908	+1	12	2	1
C	1.48629347	+1	113.8709286	+1	-50.5975277	+1	12	2	1
H	1.11432414	+1	109.3933447	+1	-98.5903908	+1	5	4	3
H	1.09326916	+1	119.0589348	+1	-178.7021458	+1	7	6	11
H	1.08851272	+1	120.2088757	+1	178.9983607	+1	8	7	6
C	1.45898537	+1	123.4224338	+1	179.3385019	+1	9	8	7
H	1.08645396	+1	123.2938298	+1	179.9713799	+1	11	10	9
H	1.08076866	+1	123.2499210	+1	-178.1601475	+1	13	12	2
H	1.07965945	+1	124.3272259	+1	1.6139844	+1	13	12	2
H	1.09783008	+1	112.8860781	+1	-3.5971878	+1	14	12	13
H	1.10395430	+1	110.9803887	+1	-124.0466627	+1	14	12	13
H	1.10240491	+1	111.5660110	+1	117.0447803	+1	14	12	13
H	1.11513858	+1	109.9177214	+1	15.2801003	+1	5	4	3
C	1.39929854	+1	119.5479897	+1	39.5846919	+1	18	9	10
C	1.39808045	+1	120.6056455	+1	-140.2189971	+1	18	9	10
C	1.39265220	+1	119.9347489	+1	0.3099837	+1	27	18	26
C	1.39190581	+1	119.9749691	+1	-0.5169600	+1	26	18	27
C	1.39433734	+1	120.0983265	+1	0.3169057	+1	29	26	18
H	1.08969187	+1	119.7771428	+1	179.4357323	+1	26	18	27
H	1.08857247	+1	119.8893052	+1	-179.8460485	+1	29	26	18
H	1.08868272	+1	120.0917657	+1	-179.0298481	+1	27	18	26
H	1.08852905	+1	119.8964155	+1	-179.7866530	+1	28	27	18
H	1.08812640	+1	119.9868806	+1	0.1107789	+1	30	29	32

4. dmhpd

SUMMARY OF PM7 CALCULATION, Site No: 31091

18.289W) MOPAC2016 (Version:
2019 Sun Jan 13 18:18:19
= 276 No. of days remaining

Empirical Formula: C9 H14 O2 = 25 atoms

PM7
i-pr

GEOMETRY OPTIMISED USING EIGENVECTOR FOLLOWING (EF).
SCF FIELD WAS ACHIEVED

KJ/MOL HEAT OF FORMATION = -87.06334 KCAL/MOL = -364.27301
TOTAL ENERGY = -1885.18259 EV
ELECTRONIC ENERGY = -10224.00134 EV
CORE-CORE REPULSION = 8338.81876 EV
GRADIENT NORM = 0.89947 = 0.17989 PER ATOM
DIPOLE = 5.08268 DEBYE POINT GROUP:
C1 NO. OF FILLED LEVELS = 31
IONIZATION POTENTIAL = 10.076902 EV
HOMO LUMO ENERGIES (EV) = -10.077 0.101
MOLECULAR WEIGHT = 154.2084
COSMO AREA = 200.16 SQUARE ANGSTROMS
COSMO VOLUME = 213.01 CUBIC ANGSTROMS

MOLECULAR DIMENSIONS (Angstroms)

Atom	Atom	Distance
H 21	H 4	8.45175
O 14	H 7	4.94905
H 6	H 23	3.33478
SCF CALCULATIONS	=	35
WALL-CLOCK TIME	=	0.328 SECONDS
COMPUTATION TIME	=	0.656 SECONDS

FINAL GEOMETRY OBTAINED

PM7
i-pr

C	0.00000000 +0	0.00000000 +0	0.00000000 +0	0	0	0
C	1.52929450 +1	0.00000000 +0	0.00000000 +0	1	0	0
C	1.52623941 +1	111.7368353 +1	0.00000000 +0	2	1	0

H	1.09787390	+1	110.8545908	+1	68.4256422	+1	3	2	1
H	1.09759745	+1	111.6626710	+1	-172.5015615	+1	3	2	1
H	1.09574552	+1	112.3096042	+1	-51.0721855	+1	3	2	1
H	1.09751591	+1	110.8319842	+1	-61.3607098	+1	1	2	3
H	1.09524887	+1	112.3822818	+1	58.2289957	+1	1	2	3
H	1.09749129	+1	111.5234943	+1	179.6529414	+1	1	2	3
H	1.12290850	+1	108.7117588	+1	178.3688853	+1	2	1	8
C	3.90965521	+1	99.2794957	+1	-48.4644191	+1	2	1	8
C	1.51623146	+1	23.7342593	+1	-150.8707084	+1	11	2	10
C	1.50693785	+1	112.3313437	+1	9.9094555	+1	12	11	2
O	1.20506768	+1	127.3268553	+1	-70.6779348	+1	11	2	10
O	1.20397556	+1	121.8486886	+1	11.1738330	+1	13	12	11
C	1.48879948	+1	107.8422826	+1	89.0665194	+1	11	2	10
C	1.33527912	+1	118.7915419	+1	-38.9744968	+1	16	11	14
C	1.48494686	+1	117.5029967	+1	139.5654595	+1	16	11	14
H	1.10745973	+1	110.1378648	+1	130.4824728	+1	12	11	14
H	1.08235049	+1	123.1610748	+1	0.7386690	+1	17	16	11
H	1.07880815	+1	123.7611593	+1	-179.9227686	+1	17	16	11
H	1.09804232	+1	112.4357488	+1	-122.1509074	+1	18	16	17
H	1.10665641	+1	110.6176429	+1	118.4757048	+1	18	16	17
H	1.09857797	+1	112.5698922	+1	-0.9419487	+1	18	16	17
H	1.11547934	+1	108.8474447	+1	15.0512091	+1	12	11	14

5. dmokd

SUMMARY OF PM7 CALCULATION, Site No: 31091

MOPAC2016 (Version: 18.289W)

Sun Jan 13 18:17:48 2019

No. of days remaining = 276

Empirical Formula: C10 H16 O2 = 28 atoms

PM7
i-Bu

GEOMETRY OPTIMISED USING EIGENVECTOR FOLLOWING (EF).
SCF FIELD WAS ACHIEVED

KJ/MOL	HEAT OF FORMATION	=	-94.35412	KCAL/MOL	=	-394.77763
	TOTAL ENERGY	=	-2035.23866	EV		
	ELECTRONIC ENERGY	=	-11642.63258	EV		
	CORE-CORE REPULSION	=	9607.39393	EV		
	GRADIENT NORM	=	0.70908	= 0.13400	PER ATOM	
	DIPOLE	=	3.02899	DEBYE	POINT GROUP:	
C1	NO. OF FILLED LEVELS	=	34			
	IONIZATION POTENTIAL	=	10.185909	EV		

HOMO LUMO ENERGIES (EV) = -10.186 0.408
 MOLECULAR WEIGHT = 168.2352
 COSMO AREA = 219.97 SQUARE ANGSTROMS
 COSMO VOLUME = 234.77 CUBIC ANGSTROMS

MOLECULAR DIMENSIONS (Angstroms)

Atom	Atom	Distance
H 23	H 11	9.72454
H 13	H 27	4.62809
H 28	H 22	3.69221

SCF CALCULATIONS = 33
 WALL-CLOCK TIME = 0.375 SECONDS
 COMPUTATION TIME = 0.672 SECONDS

FINAL GEOMETRY OBTAINED

PM7
 i-Bu

C	0.00000000	+0	0.00000000	+0	0.00000000	+0	0	0	0
C	1.51572397	+1	0.00000000	+0	0.00000000	+0	1	0	0
C	1.51379969	+1	109.6485619	+1	0.00000000	+0	2	1	0
O	1.20352026	+1	120.8518411	+1	-80.6498509	+1	1	2	3
O	1.20509110	+1	120.5690693	+1	-47.2428781	+1	3	2	1
C	1.48885555	+1	116.4648053	+1	99.4501180	+1	1	2	3
C	1.33221326	+1	121.0882189	+1	-98.5636087	+1	6	1	4
C	1.48394048	+1	113.6825035	+1	81.0809680	+1	6	1	4
H	1.10915218	+1	109.2535903	+1	41.9787696	+1	2	1	4
H	1.07843194	+1	124.0895069	+1	0.2239344	+1	7	6	1
H	1.07949103	+1	123.2992697	+1	179.3789602	+1	7	6	1
H	1.10640255	+1	111.4045327	+1	-122.2140152	+1	8	6	7
H	1.10290051	+1	111.2084558	+1	119.2669539	+1	8	6	7
H	1.09736967	+1	112.8860982	+1	-1.4537732	+1	8	6	7
H	1.10999869	+1	111.1650885	+1	158.8351958	+1	2	1	4
C	1.50394716	+1	117.6915678	+1	12.2544819	+1	3	2	9
C	2.51408344	+1	143.2044047	+1	56.4709857	+1	16	3	5
C	1.53233207	+1	35.3695500	+1	18.8149315	+1	17	16	3
C	1.52981146	+1	110.2957936	+1	122.1121841	+1	18	17	16
H	1.09591957	+1	111.2039335	+1	60.8418322	+1	19	18	17
H	1.09960886	+1	111.8531042	+1	-179.9040407	+1	19	18	17
H	1.09436262	+1	112.0546640	+1	-59.3650038	+1	19	18	17
H	1.09659862	+1	146.1353167	+1	13.2096467	+1	17	16	3
H	1.09483361	+1	93.6539827	+1	142.3917534	+1	17	16	3
H	1.09529649	+1	90.5317934	+1	-109.7450176	+1	17	16	3
H	1.12018608	+1	108.8001708	+1	178.0870709	+1	18	17	24
H	1.10394377	+1	112.6890445	+1	-169.4089309	+1	16	3	5
H	1.11055154	+1	109.1082187	+1	-51.9997543	+1	16	3	5

ДОДАТОК Б(ВИХІДНІ ФАЙЛИ МОРАС КОМПЛЕКСІВ ГАДОЛІНІЮ)

1. Gd(dmhpd)₃·2H₂O,

SUMMARY OF PM7 CALCULATION, Site No: 31091

MOPAC2016 (Version: 18.289W)

Empirical Formula: C36 H33 O6 Gd = 76 atoms

PM7 SPARKLE PRECISE NOINTER XYZ T=10D GNORM=0.25 EF GEO-OK SCFCRT=1.D-10
GdPh1

GEOMETRY OPTIMISED USING EIGENVECTOR FOLLOWING (EF).
SCF FIELD WAS ACHIEVED

KJ/MOL	HEAT OF FORMATION	=	-25.32546 KCAL/MOL =	-105.96172
	TOTAL ENERGY	=	-6675.88446 EV	
	ELECTRONIC ENERGY	=	-68240.97943 EV	
	CORE-CORE REPULSION	=	61565.09497 EV	
	GRADIENT NORM	=	0.20550 = 0.02357 PER ATOM	
	DIPOLE	=	0.69643 DEBYE	POINT GROUP:
C1	NO. OF FILLED LEVELS	=	108	
	IONIZATION POTENTIAL	=	9.249180 EV	
	HOMO LUMO ENERGIES (EV)	=	-9.249 -0.548	
	MOLECULAR WEIGHT	=	718.9031	
	COSMO AREA	=	616.76 SQUARE ANGSTROMS	
	COSMO VOLUME	=	743.14 CUBIC ANGSTROMS	

MOLECULAR DIMENSIONS (Angstroms)

Atom	Atom	Distance
H 76	H 52	16.29004
H 58	H 68	14.25653
H 61	H 49	12.52005
SCF CALCULATIONS	=	384
WALL-CLOCK TIME	=	59.219 SECONDS
COMPUTATION TIME	=	1 MINUTE AND 58.297 SECONDS

FINAL GEOMETRY OBTAINED

PM7 SPARKLE PRECISE NOINTER XYZ T=10D GNORM=0.25 EF GEO-OK SCFCRT=1.D-10
GdPh1

Gd	0.23943775	+1	-0.36414438	+1	-0.29538464	+1
C	3.61986284	+1	0.30591005	+1	-0.62224615	+1
C	3.61739508	+1	1.64878592	+1	-0.21022027	+1
C	2.42303656	+1	2.27926689	+1	0.16341719	+1
O	2.53020494	+1	-0.35592070	+1	-0.64407836	+1
O	1.32131215	+1	1.63467847	+1	0.14335331	+1
C	4.83480858	+1	-0.43342886	+1	-1.03442151	+1

C	4.85278808	+1	-1.76855133	+1	-0.96947248	+1
C	5.99077464	+1	0.37803278	+1	-1.50585201	+1
C	2.33326971	+1	3.68230564	+1	0.61223971	+1
C	3.29633790	+1	4.62430741	+1	0.24534300	+1
C	3.17915923	+1	5.94076127	+1	0.68359005	+1
C	2.10260635	+1	6.31614189	+1	1.48707852	+1
C	1.13710038	+1	5.37825124	+1	1.84849481	+1
C	1.24790307	+1	4.06189060	+1	1.40710995	+1
O	-1.88170340	+1	0.48245338	+1	-0.72182959	+1
C	-2.78630914	+1	0.70730098	+1	-1.58751228	+1
O	-0.46695578	+1	-0.46819731	+1	-2.49942209	+1
C	-1.39005312	+1	-0.23129661	+1	-3.34727358	+1
C	-2.59068559	+1	0.36274051	+1	-2.93336888	+1
C	-1.10476908	+1	-0.64159256	+1	-4.73544294	+1
C	-0.17115613	+1	-1.65883476	+1	-4.95309195	+1
C	0.11648829	+1	-2.06996477	+1	-6.25233276	+1
C	-0.51811307	+1	-1.45767682	+1	-7.33169302	+1
C	-1.44089091	+1	-0.43443262	+1	-7.11508891	+1
C	-1.73633255	+1	-0.02534666	+1	-5.81729343	+1
C	-4.04049908	+1	1.32178414	+1	-1.08448041	+1
C	-4.60820731	+1	2.34915618	+1	-1.71873759	+1
C	-4.56239338	+1	0.71363787	+1	0.16769722	+1
O	-0.03540387	+1	-2.62970830	+1	0.10661227	+1
C	-0.23742904	+1	-3.55261771	+1	0.96321332	+1
C	-0.40778234	+1	-3.23599111	+1	2.31776563	+1
C	-0.34543871	+1	-1.90206725	+1	2.75277182	+1
O	-0.12415092	+1	-0.96722426	+1	1.91462980	+1
C	-0.51183870	+1	-1.48036972	+1	4.16273076	+1
C	-1.22020336	+1	-2.42353887	+1	5.07117867	+1
C	-0.02960173	+1	-0.29938954	+1	4.56284675	+1
C	-0.29662563	+1	-4.92367014	+1	0.41974325	+1
C	-0.64223607	+1	-5.09363166	+1	-0.92396179	+1
C	-0.00430201	+1	-6.03309265	+1	1.21501656	+1
C	-0.06937863	+1	-7.31209167	+1	0.66827405	+1
C	-0.71230913	+1	-6.37481041	+1	-1.46558952	+1
C	-0.42682916	+1	-7.48248439	+1	-0.66919218	+1
H	4.54800820	+1	2.19279961	+1	-0.16430063	+1
H	4.00061997	+1	-2.35086535	+1	-0.63425637	+1
H	5.70255245	+1	-2.37276632	+1	-1.24508960	+1
H	6.48036041	+1	0.89968738	+1	-0.66928791	+1
H	5.67898345	+1	1.14352678	+1	-2.23316984	+1
H	6.75841899	+1	-0.23500872	+1	-1.99724391	+1
H	4.13317752	+1	4.33535109	+1	-0.39065571	+1
H	3.92669684	+1	6.67713033	+1	0.39721418	+1
H	2.01482898	+1	7.34596789	+1	1.82998071	+1
H	0.29369891	+1	5.67338989	+1	2.46930686	+1
H	0.48907270	+1	3.32065147	+1	1.67231431	+1
H	-3.38217261	+1	0.53953452	+1	-3.64563227	+1
H	0.33122584	+1	-2.12128847	+1	-4.09893907	+1
H	0.84091513	+1	-2.86369374	+1	-6.42284975	+1
H	-0.29069730	+1	-1.77669106	+1	-8.34775012	+1
H	-1.92895482	+1	0.04568803	+1	-7.96036893	+1
H	-2.45175953	+1	0.78014105	+1	-5.64971400	+1
H	-5.50754435	+1	2.83662531	+1	-1.37594555	+1
H	-4.21074083	+1	2.78897149	+1	-2.62189938	+1
H	-5.43974563	+1	1.23721934	+1	0.56529958	+1
H	-3.78535638	+1	0.72105192	+1	0.95407065	+1
H	-4.84487250	+1	-0.33933115	+1	0.01723005	+1
H	-0.59797049	+1	-4.02214789	+1	3.03164272	+1
H	-2.15438949	+1	-2.79504197	+1	4.62239181	+1
H	-1.48880449	+1	-1.95873715	+1	6.02945636	+1
H	-0.59613438	+1	-3.30061627	+1	5.30160017	+1

H	0.47919084	+1	0.38399535	+1	3.89054673	+1
H	-0.10637069	+1	0.07041616	+1	5.57302233	+1
H	-0.85272426	+1	-4.21567038	+1	-1.54128838	+1
H	0.28336784	+1	-5.90067717	+1	2.25803812	+1
H	0.15989744	+1	-8.17848247	+1	1.28465946	+1
H	-0.98646508	+1	-6.50825235	+1	-2.51021398	+1
H	-0.48066806	+1	-8.48425539	+1	-1.09269496	+1

2. Gd(mbphpd)₃·2H₂O

SUMMARY OF PM7 CALCULATION, Site No: 31091

MOPAC2016 (Version: 18.289W)

Empirical Formula: C48 H39 O6 Gd = 94 atoms

SPARKLE PM7

1

HERBERTS TEST WAS SATISFIED IN BFGS
SCF FIELD WAS ACHIEVED

KJ/MOL	HEAT OF FORMATION	=	25.44791	KCAL/MOL =	106.47404
	TOTAL ENERGY	=	-8230.60278	EV	
	ELECTRONIC ENERGY	=	-93868.48435	EV	
	CORE-CORE REPULSION	=	85637.88157	EV	
	GRADIENT NORM	=	0.87901	= 0.09066 PER ATOM	
	DIPOLE	=	0.57602	DEBYE	POINT GROUP:
C1	NO. OF FILLED LEVELS	=	135		
	IONIZATION POTENTIAL	=	8.931618	EV	
	HOMO LUMO ENERGIES (EV)	=	-8.932	-0.868	
	MOLECULAR WEIGHT	=	869.0825		
	COSMO AREA	=	753.12	SQUARE ANGSTROMS	
	COSMO VOLUME	=	915.54	CUBIC ANGSTROMS	

MOLECULAR DIMENSIONS (Angstroms)

Atom		Atom		Distance
H	89	H	85	21.05360
H	79	H	66	16.68917
H	59	H	48	13.11573

SCF CALCULATIONS	=	607
WALL-CLOCK TIME	=	1 MINUTE AND 38.359 SECONDS
COMPUTATION TIME	=	3 MINUTES AND 15.562 SECONDS

FINAL GEOMETRY OBTAINED

SPARKLE PM7

1

Gd	0.00000000	+0	0.00000000	+0	0.00000000	+0	0	0	0
C	3.46297652	+1	0.00000000	+0	0.00000000	+0	1	0	0
C	1.40377827	+1	99.0417437	+1	0.00000000	+0	2	1	0
C	1.40191616	+1	120.5453039	+1	0.4980423	+1	3	2	1
O	1.27528888	+1	21.0515569	+1	179.0099435	+1	2	1	3
O	1.27457913	+1	120.3644927	+1	0.4459516	+1	4	3	2
C	1.48119759	+1	136.9266087	+1	2.5549334	+1	2	1	5

C	1.33675035	+1	119.7174586	+1	23.1695781	+1	7	2	5
C	1.48864640	+1	116.9287376	+1	-156.9937053	+1	7	2	5
C	1.47735431	+1	123.8729793	+1	-179.9860757	+1	4	3	2
C	1.37383523	+1	121.6282891	+1	26.2617379	+1	10	4	3
C	1.42063346	+1	120.1838217	+1	179.5547868	+1	11	10	4
C	1.41246654	+1	119.3613518	+1	0.1004626	+1	12	11	10
C	1.42219671	+1	119.3756592	+1	-0.4055053	+1	13	12	11
C	1.36980566	+1	120.3894263	+1	0.0703682	+1	14	13	12
O	2.32249085	+1	138.3094858	+1	-135.4829308	+1	1	2	5
C	1.27269935	+1	146.8788262	+1	105.6169938	+1	16	1	6
O	2.31853848	+1	98.5889259	+1	-75.0350977	+1	1	2	5
C	1.27456337	+1	147.5284353	+1	-1.0994020	+1	18	1	16
C	1.40233581	+1	120.1851439	+1	2.7090908	+1	19	18	1
C	1.47681151	+1	115.8735993	+1	-177.9602603	+1	19	18	1
C	1.42068321	+1	118.0097075	+1	155.2747319	+1	21	19	20
C	1.36975607	+1	120.2058789	+1	179.9705967	+1	22	21	19
C	1.42222376	+1	120.4109314	+1	-0.4913413	+1	23	22	21
C	1.41243052	+1	119.3603420	+1	-0.1139273	+1	24	23	22
C	1.42056648	+1	119.3652539	+1	0.3470155	+1	25	24	23
C	1.48450235	+1	116.2552460	+1	-175.3701660	+1	17	16	1
C	1.33388567	+1	121.1512123	+1	-131.3918989	+1	27	17	16
C	1.48673726	+1	114.1963948	+1	47.3144594	+1	27	17	16
O	2.31400334	+1	109.7912122	+1	25.4670680	+1	1	2	5
C	1.27572743	+1	147.6387344	+1	-154.9766022	+1	30	1	18
C	1.40254407	+1	120.0807447	+1	-1.8906112	+1	31	30	1
C	1.40373656	+1	120.6345379	+1	1.4251791	+1	32	31	30
O	1.27624868	+1	120.0472369	+1	-0.0677018	+1	33	32	31
C	1.48103505	+1	124.0741235	+1	179.3670260	+1	33	32	31
C	1.48896868	+1	116.9997143	+1	-159.8197815	+1	35	33	34
C	1.33692588	+1	119.8152226	+1	20.4426423	+1	35	33	34
C	1.47678433	+1	115.7903937	+1	178.5495117	+1	31	30	1
C	1.42100066	+1	117.9725720	+1	-161.5206830	+1	38	31	32
C	1.37448175	+1	121.7015682	+1	19.4574844	+1	38	31	32
C	1.42035436	+1	120.2747984	+1	0.7581201	+1	40	38	39
C	1.36979794	+1	120.2837343	+1	-0.9011437	+1	39	38	40
C	1.42194578	+1	120.4170055	+1	0.4163509	+1	42	39	38
H	1.08495088	+1	122.7171742	+1	-0.8136414	+1	8	7	2
H	1.07840474	+1	123.8641111	+1	179.6253010	+1	8	7	2
H	1.10126036	+1	111.6822951	+1	-133.8244465	+1	9	7	8
H	1.10070839	+1	111.2870404	+1	106.2855468	+1	9	7	8
H	1.09858061	+1	112.3414951	+1	-13.7914690	+1	9	7	8
H	1.09099471	+1	121.1146916	+1	-178.8753605	+1	11	10	15
C	1.42295351	+1	121.2677026	+1	-179.8363925	+1	12	11	10
C	1.42308770	+1	119.1562162	+1	179.7978978	+1	13	12	11
H	1.08841011	+1	118.7883952	+1	-179.5961445	+1	14	13	12
H	1.09352535	+1	121.4279454	+1	-179.1090028	+1	15	14	13
H	1.09365737	+1	118.3505611	+1	-178.8717207	+1	22	21	26
H	1.08834057	+1	120.8112303	+1	179.7587444	+1	23	22	21
C	1.42299635	+1	121.4675579	+1	-179.9255214	+1	24	23	22
C	1.42290644	+1	119.3577531	+1	-179.6804387	+1	25	24	23
H	1.09142181	+1	118.7064879	+1	-179.4562782	+1	26	25	24
H	1.07878653	+1	123.5147201	+1	178.7118699	+1	28	27	17
H	1.08029955	+1	123.6576676	+1	-0.6008093	+1	28	27	17
H	1.09618921	+1	112.9965123	+1	-0.7767777	+1	29	27	28
H	1.10121319	+1	111.5828743	+1	-122.0796439	+1	29	27	28
H	1.10508531	+1	110.3225223	+1	119.8138044	+1	29	27	28
H	1.07899200	+1	119.8140879	+1	-178.1640388	+1	32	31	30
H	1.10077903	+1	111.2358613	+1	106.4041085	+1	36	35	37
H	1.09854651	+1	112.3441738	+1	-13.5993740	+1	36	35	37
H	1.10109731	+1	111.7074801	+1	-133.6529084	+1	36	35	37
H	1.08479534	+1	122.6753925	+1	-0.7785041	+1	37	35	33
H	1.07848094	+1	123.8610267	+1	179.5317266	+1	37	35	33

H	1.09412046	+1	118.4042028	+1	178.7124788	+1	39	38	40
H	1.09109527	+1	121.1551762	+1	-178.7068260	+1	40	38	39
C	1.42307102	+1	121.2885043	+1	179.9087583	+1	41	40	38
H	1.08862786	+1	120.7593403	+1	0.3520688	+1	42	39	70
C	1.42312267	+1	121.4888210	+1	179.9519341	+1	43	42	39
C	1.37041464	+1	120.3674421	+1	179.8402070	+1	57	25	26
C	1.41837563	+1	120.2973397	+1	0.0499406	+1	75	57	25
H	1.08895049	+1	118.7249887	+1	-0.1587928	+1	57	25	26
H	1.08823102	+1	120.9181044	+1	-179.9563524	+1	75	57	25
H	1.08876035	+1	118.7489133	+1	-179.9890948	+1	76	75	57
H	1.08830953	+1	118.6924723	+1	-0.2567268	+1	56	24	23
C	1.37063705	+1	120.3918935	+1	-179.6371567	+1	51	13	14
C	1.41843289	+1	120.4268594	+1	0.0320524	+1	81	51	13
H	1.08818598	+1	118.7844402	+1	179.8244857	+1	82	81	51
H	1.08876479	+1	118.7197936	+1	0.2213680	+1	50	12	11
H	1.08892346	+1	120.8366476	+1	179.9516644	+1	81	51	13
H	1.08836520	+1	118.6691482	+1	0.3833981	+1	51	13	14
C	1.37027914	+1	120.3636455	+1	-179.8881638	+1	72	41	40
C	1.41843071	+1	120.3136746	+1	-0.0886178	+1	87	72	41
H	1.08878535	+1	118.7398341	+1	-179.9713188	+1	88	87	72
H	1.08801350	+1	120.9289068	+1	179.9859294	+1	87	72	41
H	1.08861066	+1	118.7259553	+1	0.1643749	+1	72	41	40
H	1.08844008	+1	118.6707971	+1	0.2154157	+1	74	43	42
H	1.07909959	+1	119.6692948	+1	179.3287689	+1	3	2	5
H	1.07973691	+1	120.2284345	+1	176.9273365	+1	20	19	18

3. Gd (dmokd)₃·2H₂O

SUMMARY OF PM7 CALCULATION, Site No: 31091

MOPAC2016 (Version: 18.289W)

Empirical Formula: C30 H45 O6 Gd = 82 atoms

SPARKLE PM7

Gd-iBu

HERBERTS TEST WAS SATISFIED IN BFGS

SCF FIELD WAS ACHIEVED

KJ/MOL	HEAT OF FORMATION	=	-177.55143	KCAL/MOL =	-742.87516
	TOTAL ENERGY	=	-6103.82573	EV	
	ELECTRONIC ENERGY	=	-63779.33273	EV	
	CORE-CORE REPULSION	=	57675.50700	EV	
	GRADIENT NORM	=	0.87303	= 0.09641 PER ATOM	
	DIPOLE	=	0.69521	DEBYE POINT GROUP:	
C1	NO. OF FILLED LEVELS	=	102		
	IONIZATION POTENTIAL	=	9.342912	EV	
	HOMO LUMO ENERGIES (EV)	=	-9.343 -0.022		
	MOLECULAR WEIGHT	=	658.9319		
	COSMO AREA	=	568.83	SQUARE ANGSTROMS	
	COSMO VOLUME	=	738.78	CUBIC ANGSTROMS	

MOLECULAR DIMENSIONS (Angstroms)

Atom	Atom	Distance
------	------	----------

H	76	H	63	14.20871
H	58	H	43	13.53393
H	40	H	50	12.31864
SCF CALCULATIONS				= 577
WALL-CLOCK TIME				= 57.516 SECONDS
COMPUTATION TIME				= 1 MINUTE AND 54.531 SECONDS

FINAL GEOMETRY OBTAINED

SPARKLE PM7

Gd-iBu

Gd	0.00000000	+0	0.00000000	+0	0.00000000	+0	0	0	0
C	3.46114696	+1	0.00000000	+0	0.00000000	+0	1	0	0
C	1.40069033	+1	98.9817168	+1	0.00000000	+0	2	1	0
C	1.40588601	+1	120.6690029	+1	0.5307457	+1	3	2	1
O	1.27772189	+1	21.1852541	+1	175.9626591	+1	2	1	3
O	1.27159306	+1	120.1367356	+1	-1.5288022	+1	4	3	2
C	1.48152413	+1	136.7874757	+1	5.7755453	+1	2	1	5
C	1.33674929	+1	119.8551629	+1	-21.2654519	+1	7	2	5
C	1.48906084	+1	116.9207777	+1	158.5282926	+1	7	2	5
C	1.49771968	+1	122.5237074	+1	179.7088936	+1	4	3	2
C	2.51440851	+1	146.1346298	+1	16.7003384	+1	10	4	6
C	1.53283479	+1	35.2367303	+1	15.9758205	+1	11	10	4
O	2.32047497	+1	110.5755558	+1	-24.7468095	+1	1	2	5
C	1.27457208	+1	147.0234323	+1	-95.2239158	+1	13	1	5
O	2.31774272	+1	99.8544797	+1	-90.6130189	+1	1	2	5
C	1.27201064	+1	147.5028990	+1	89.4940073	+1	15	1	5
C	1.40610942	+1	120.0188155	+1	9.1787467	+1	16	15	1
C	1.49718447	+1	117.0924723	+1	-171.2125279	+1	16	15	1
C	1.54238698	+1	111.3610468	+1	32.5696639	+1	18	16	15
C	1.53253848	+1	109.6905668	+1	-171.8380603	+1	19	18	16
C	1.48494366	+1	115.9553403	+1	-179.3164939	+1	14	13	1
C	1.33417264	+1	121.1316295	+1	135.1971530	+1	21	14	13
C	1.48707996	+1	114.4781537	+1	-43.3806774	+1	21	14	13
O	2.31724918	+1	104.1334260	+1	75.6572079	+1	1	2	5
C	1.27295146	+1	147.1890253	+1	159.4249933	+1	24	1	5
C	1.40475170	+1	120.2154151	+1	-7.1240856	+1	25	24	1
C	1.39941331	+1	120.5498652	+1	3.0964863	+1	26	25	24
O	1.27451886	+1	120.7317426	+1	0.7137899	+1	27	26	25
C	1.48485851	+1	123.0131111	+1	179.7287980	+1	27	26	25
C	1.48655641	+1	114.4606257	+1	47.8010685	+1	29	27	28
C	1.33414524	+1	121.0074941	+1	-131.2151086	+1	29	27	28
C	1.49781107	+1	116.4393579	+1	172.5467227	+1	25	24	1
C	1.54333387	+1	109.7598275	+1	-107.8895543	+1	32	25	24
C	1.53200326	+1	110.3570121	+1	66.0022209	+1	33	32	25
H	1.07818208	+1	119.9443205	+1	178.2100190	+1	3	2	5
H	1.08468263	+1	122.6294465	+1	0.4192085	+1	8	7	2
H	1.07829457	+1	123.8933831	+1	-179.7953521	+1	8	7	2
H	1.10072582	+1	111.2984389	+1	-109.0362571	+1	9	7	8
H	1.10092619	+1	111.5508192	+1	131.1497188	+1	9	7	8
H	1.09842005	+1	112.3610743	+1	11.0300701	+1	9	7	8
C	1.53228503	+1	110.2984875	+1	121.9986274	+1	12	11	10
H	1.07832627	+1	119.8198189	+1	177.9385390	+1	17	16	15
H	1.07883204	+1	123.5126567	+1	-178.5745320	+1	22	21	14
H	1.08008817	+1	123.6409622	+1	0.7874154	+1	22	21	14
H	1.09615984	+1	113.0273214	+1	-3.8953411	+1	23	21	22
H	1.10537446	+1	110.4070648	+1	-124.5185302	+1	23	21	22
H	1.10058864	+1	111.3543656	+1	117.3751007	+1	23	21	22
H	1.07904722	+1	119.6715120	+1	-177.9212711	+1	26	25	24
H	1.10521430	+1	110.5761219	+1	127.6153565	+1	30	29	31
H	1.09659575	+1	112.9469615	+1	7.1325064	+1	30	29	31

H	1.10040931	+1	111.3903169	+1	-113.9045469	+1	30	29	31
H	1.08022154	+1	123.6242969	+1	-0.6480790	+1	31	29	27
H	1.07862384	+1	123.5053573	+1	178.6514916	+1	31	29	27
H	1.09513033	+1	111.1605877	+1	60.2620885	+1	41	12	11
H	1.09750038	+1	110.9077602	+1	179.3391682	+1	41	12	11
H	1.09371740	+1	111.9400929	+1	-60.2480441	+1	41	12	11
H	1.09609728	+1	145.9931747	+1	14.0935050	+1	11	10	4
H	1.09449436	+1	92.5762654	+1	141.2282388	+1	11	10	4
H	1.09469297	+1	91.5220532	+1	-110.7221441	+1	11	10	4
C	1.53235444	+1	110.4554381	+1	66.3261186	+1	19	18	16
H	1.09486864	+1	111.4244305	+1	60.7773268	+1	20	19	18
H	1.09587889	+1	110.8959762	+1	-57.8779429	+1	20	19	60
H	1.09467689	+1	111.6632615	+1	61.9094347	+1	20	19	60
H	1.09389525	+1	111.9073708	+1	-59.9383181	+1	60	19	20
H	1.09761004	+1	111.0732158	+1	179.6877187	+1	60	19	20
H	1.09499101	+1	111.2009955	+1	60.5532389	+1	60	19	20
H	1.10689146	+1	111.0512714	+1	155.7667554	+1	18	16	15
H	1.11143887	+1	108.5510438	+1	-88.3390322	+1	18	16	15
H	1.11195293	+1	108.2807112	+1	-94.4991952	+1	10	4	6
H	1.10689293	+1	110.8496879	+1	149.9813581	+1	10	4	6
H	1.12017504	+1	109.1238844	+1	179.9131346	+1	12	11	58
H	1.11986911	+1	108.4331299	+1	-176.4151337	+1	19	18	67
C	1.53227738	+1	109.5233174	+1	-172.3030901	+1	33	32	25
H	1.11093949	+1	110.1904514	+1	13.2579662	+1	32	25	24
H	1.10668390	+1	110.3850702	+1	130.0582683	+1	32	25	24
H	1.09492558	+1	111.5712817	+1	-177.6725605	+1	73	33	34
H	1.09586740	+1	111.0198081	+1	-57.7522160	+1	73	33	34
H	1.09562135	+1	111.4742862	+1	61.8625218	+1	73	33	34
H	1.11830132	+1	108.8381971	+1	68.6273385	+1	33	32	75
H	1.09836939	+1	111.4183715	+1	-179.0232463	+1	34	33	73
H	1.09538987	+1	111.6695152	+1	-178.9766519	+1	34	33	79
H	1.09417853	+1	111.4005320	+1	-58.4496986	+1	34	33	79

4. Gd(mphpd)₃·2H₂O

SUMMARY OF PM7 CALCULATION, Site No: 31091

MOPAC2016 (Version: 18.289W)

Empirical Formula: C27 H39 O6 Gd = 73 atoms

SPARKLE PM7
Gd-iPr

HERBERTS TEST WAS SATISFIED IN BFGS
SCF FIELD WAS ACHIEVED

KJ/MOL	HEAT OF FORMATION	=	-157.96044 KCAL/MOL =	-660.90646
	TOTAL ENERGY	=	-5653.83540 EV	
	ELECTRONIC ENERGY	=	-55141.76763 EV	
	CORE-CORE REPULSION	=	49487.93223 EV	
	GRADIENT NORM	=	0.99647 = 0.11663 PER ATOM	
	DIPOLE	=	0.47986 DEBYE	POINT GROUP:

C1

NO. OF FILLED LEVELS = 93
 IONIZATION POTENTIAL = 9.354531 EV
 HOMO LUMO ENERGIES (EV) = -9.355 -0.033
 MOLECULAR WEIGHT = 616.8515
 COSMO AREA = 539.74 SQUARE ANGSTROMS
 COSMO VOLUME = 669.03 CUBIC ANGSTROMS

MOLECULAR DIMENSIONS (Angstroms)

Atom	Atom	Distance
H 49	H 37	13.00739
H 73	H 39	12.50617
H 64	H 55	12.27939

SCF CALCULATIONS = 388
 WALL-CLOCK TIME = 30.641 SECONDS
 COMPUTATION TIME = 1 MINUTE AND 0.141 SECONDS

FINAL GEOMETRY OBTAINED

SPARKLE PM7

Gd-iPr

Gd	0.00000000	+0	0.00000000	+0	0.00000000	+0	0	0	0
C	3.46232140	+1	0.00000000	+0	0.00000000	+0	1	0	0
C	1.40128443	+1	99.0028435	+1	0.00000000	+0	2	1	0
C	1.40457663	+1	120.6048203	+1	0.0258353	+1	3	2	1
O	1.27707997	+1	21.0093543	+1	178.3807246	+1	2	1	3
O	1.27147562	+1	120.3531245	+1	0.3295485	+1	4	3	2
C	1.48153184	+1	136.7512758	+1	2.0007508	+1	2	1	5
C	1.33677486	+1	119.8311199	+1	-21.5194989	+1	7	2	5
C	1.48902342	+1	116.9375513	+1	158.5830757	+1	7	2	5
C	1.51188959	+1	122.8182802	+1	-178.7829099	+1	4	3	2
C	1.52998693	+1	109.1314829	+1	-129.9398794	+1	10	4	3
O	2.32183829	+1	106.8123855	+1	-27.7653190	+1	1	2	5
C	1.27408768	+1	146.8981677	+1	-56.2179436	+1	12	1	6
O	2.32032103	+1	106.0270651	+1	-94.9973200	+1	1	2	5
C	1.27076604	+1	147.5299222	+1	-0.0430589	+1	14	1	12
C	1.40455237	+1	120.2201385	+1	-0.1752889	+1	15	14	1
C	1.51181506	+1	116.8050962	+1	-179.7616274	+1	15	14	1
C	1.53129561	+1	108.0397301	+1	-115.1396601	+1	17	15	16
C	1.48501094	+1	116.1579789	+1	177.9100750	+1	13	12	1
C	1.33400234	+1	121.1645411	+1	133.0928209	+1	19	13	12
C	1.48685699	+1	114.3447757	+1	-45.7151293	+1	19	13	12
O	2.31751098	+1	102.5110799	+1	75.2661949	+1	1	2	5
C	1.27418546	+1	147.3914145	+1	-51.8824785	+1	22	1	14
C	1.40353218	+1	120.1943112	+1	-1.7852588	+1	23	22	1
C	1.39958508	+1	120.5838319	+1	0.3160380	+1	24	23	22
O	1.27406322	+1	120.6025963	+1	0.3201823	+1	25	24	23
C	1.48469785	+1	123.1731554	+1	179.4604520	+1	25	24	23
C	1.48684588	+1	114.3847128	+1	44.0734532	+1	27	25	26
C	1.33426238	+1	121.1610288	+1	-134.8938955	+1	27	25	26
C	1.51143201	+1	115.3825642	+1	177.8717026	+1	23	22	1
C	1.53005425	+1	108.6775459	+1	67.2329928	+1	30	23	24
H	1.07821324	+1	119.8893221	+1	179.2602316	+1	3	2	5
H	1.08476979	+1	122.6139210	+1	0.6141177	+1	8	7	2
H	1.07828551	+1	123.9068622	+1	-179.6281426	+1	8	7	2
H	1.10081033	+1	111.2593134	+1	-108.1668850	+1	9	7	8
H	1.10083744	+1	111.5926197	+1	132.0077133	+1	9	7	8
H	1.09840722	+1	112.3677923	+1	11.9124026	+1	9	7	8
H	1.07874655	+1	119.9107207	+1	-179.4867372	+1	16	15	14
H	1.07878600	+1	123.4859241	+1	-178.6521536	+1	20	19	13
H	1.08005568	+1	123.6707239	+1	0.6845252	+1	20	19	13

H	1.09616829	+1	113.0095840	+1	-2.3057290	+1	21	19	20
H	1.10532282	+1	110.3643337	+1	-122.9225516	+1	21	19	20
H	1.10070484	+1	111.4318721	+1	118.9728167	+1	21	19	20
H	1.07928578	+1	119.6620062	+1	179.6956011	+1	24	23	22
H	1.10545584	+1	110.3579742	+1	123.6676772	+1	28	27	29
H	1.09621285	+1	113.0201737	+1	3.0732016	+1	28	27	29
H	1.10043862	+1	111.4643504	+1	-118.2177648	+1	28	27	29
H	1.08007437	+1	123.6527433	+1	-0.2882186	+1	29	27	25
H	1.07887237	+1	123.4831247	+1	178.9937935	+1	29	27	25
H	1.10037276	+1	110.8760340	+1	-57.6612131	+1	11	10	4
H	1.09977417	+1	110.8880794	+1	-57.9587345	+1	18	17	15
H	1.12272284	+1	108.4195575	+1	-174.3343563	+1	30	23	24
H	1.09666732	+1	111.8494654	+1	-60.8558466	+1	31	30	23
H	1.09584118	+1	111.6294918	+1	61.7519180	+1	18	17	15
H	1.09448218	+1	111.2812610	+1	-177.7543044	+1	18	17	15
H	1.11657686	+1	110.1098923	+1	4.2445763	+1	17	15	16
C	1.53060248	+1	108.7147901	+1	123.9507278	+1	17	15	16
H	1.09423675	+1	111.3387330	+1	-62.2934505	+1	57	17	56
H	1.09560576	+1	111.5492040	+1	58.2542788	+1	57	17	56
H	1.10009846	+1	110.8615724	+1	177.7856220	+1	57	17	56
C	1.52890908	+1	109.9930779	+1	-55.2393407	+1	30	23	24
H	1.09734778	+1	111.3096591	+1	60.8122789	+1	61	30	52
H	1.09634490	+1	111.9756902	+1	-178.8190811	+1	61	30	52
H	1.09601993	+1	110.9658189	+1	-58.7789019	+1	61	30	52
H	1.09556837	+1	111.0651422	+1	60.9754163	+1	31	30	52
H	1.09785999	+1	111.2333645	+1	-58.6992568	+1	31	30	52
C	1.53201544	+1	107.6765233	+1	109.1681184	+1	10	4	3
H	1.11655257	+1	110.1365111	+1	-10.0005055	+1	10	4	3
H	1.09975575	+1	110.8851574	+1	58.3896815	+1	67	10	4
H	1.09569418	+1	111.6396742	+1	58.2411092	+1	67	10	68
H	1.09448776	+1	111.2317385	+1	-62.2594030	+1	67	10	68
H	1.09565484	+1	111.5506141	+1	-58.8100167	+1	11	10	68
H	1.09412711	+1	111.4245475	+1	61.8707316	+1	11	10	68

ДОДАТОК В (ВИХІДНІ ФАЙЛИ МОРАС КОМПЛЕКСІВ ДИСПРОЗІЮ)

1. Dy(mphpd)₃·2H₂O

SUMMARY OF PM7 CALCULATION, Site No: 31091

MOPAC2016 (Version: 18.289W)

Empirical Formula: C36 H33 O6 Dy = 76 atoms

PM7 SPARKLE PRECISE NOINTER XYZ T=10D GNORM=0.25 EF GEO-OK SCFCRT=1.D-10
DyPh1

GEOMETRY OPTIMISED USING EIGENVECTOR FOLLOWING (EF).
SCF FIELD WAS ACHIEVED

KJ/MOL	HEAT OF FORMATION	=	-6.39210 KCAL/MOL =	-26.74454
	TOTAL ENERGY	=	-6675.47869 EV	
	ELECTRONIC ENERGY	=	-68515.33213 EV	
	CORE-CORE REPULSION	=	61839.85345 EV	
	GRADIENT NORM	=	0.23418 = 0.02686 PER ATOM	
	DIPOLE	=	0.72292 DEBYE	POINT GROUP:
C1	NO. OF FILLED LEVELS	=	108	
	IONIZATION POTENTIAL	=	9.244452 EV	
	HOMO LUMO ENERGIES (EV)	=	-9.244 -0.558	
	MOLECULAR WEIGHT	=	724.1531	
	COSMO AREA	=	610.70 SQUARE ANGSTROMS	
	COSMO VOLUME	=	741.37 CUBIC ANGSTROMS	

MOLECULAR DIMENSIONS (Angstroms)

Atom	Atom	Distance
H 76	H 52	16.23164
H 58	H 68	14.23383
H 61	H 49	12.52399
SCF CALCULATIONS	=	374
WALL-CLOCK TIME	=	57.406 SECONDS
COMPUTATION TIME	=	1 MINUTE AND 54.156 SECONDS

FINAL GEOMETRY OBTAINED

PM7 SPARKLE PRECISE NOINTER XYZ T=10D GNORM=0.25 EF GEO-OK SCFCRT=1.D-10
DyPh1

Dy	0.23634258 +1	-0.36437945 +1	-0.29286846 +1
C	3.59054267 +1	0.28470161 +1	-0.63390947 +1
C	3.59491572 +1	1.62990459 +1	-0.22816692 +1
C	2.40119521 +1	2.26025110 +1	0.14864657 +1
O	2.49207311 +1	-0.36820459 +1	-0.64639110 +1
O	1.30051198 +1	1.60843533 +1	0.13164772 +1
C	4.79547086 +1	-0.46756331 +1	-1.04823408 +1
C	4.77808721 +1	-1.80453047 +1	-1.04088416 +1

C	5.98459773	+1	0.33094037	+1	-1.45527523	+1
C	2.30627671	+1	3.66188488	+1	0.59770606	+1
C	3.27498768	+1	4.60364613	+1	0.24471448	+1
C	3.15526115	+1	5.91861090	+1	0.68636383	+1
C	2.07047585	+1	6.29296899	+1	1.47929747	+1
C	1.09901917	+1	5.35570486	+1	1.82606000	+1
C	1.21227247	+1	4.04074453	+1	1.38108668	+1
O	-1.85696139	+1	0.46504078	+1	-0.70468923	+1
C	-2.77115561	+1	0.69169401	+1	-1.56370849	+1
O	-0.45363485	+1	-0.46835972	+1	-2.46702733	+1
C	-1.37350532	+1	-0.23592988	+1	-3.32344317	+1
C	-2.57843260	+1	0.35171834	+1	-2.91139514	+1
C	-1.07473943	+1	-0.64265698	+1	-4.70885296	+1
C	-0.11919752	+1	-1.64066845	+1	-4.92111684	+1
C	0.18360085	+1	-2.04633159	+1	-6.21864502	+1
C	-0.45795613	+1	-1.44784522	+1	-7.30160296	+1
C	-1.40328752	+1	-0.44411530	+1	-7.09037469	+1
C	-1.71390203	+1	-0.04066544	+1	-5.79441766	+1
C	-4.02210570	+1	1.29979113	+1	-1.04733675	+1
C	-4.60520035	+1	2.32005488	+1	-1.67930301	+1
C	-4.52273767	+1	0.69534695	+1	0.21529092	+1
O	-0.03947977	+1	-2.59704306	+1	0.10005435	+1
C	-0.24353877	+1	-3.52643088	+1	0.95303893	+1
C	-0.40815280	+1	-3.21085023	+1	2.30883800	+1
C	-0.33659442	+1	-1.87534683	+1	2.73879234	+1
O	-0.11555712	+1	-0.94730470	+1	1.88884956	+1
C	-0.49146493	+1	-1.44044305	+1	4.14503153	+1
C	-1.15031832	+1	-2.39440158	+1	5.07924984	+1
C	-0.04349388	+1	-0.23798435	+1	4.52080308	+1
C	-0.30900242	+1	-4.89287327	+1	0.40118848	+1
C	-0.64931424	+1	-5.05240833	+1	-0.94522026	+1
C	-0.02734910	+1	-6.00897014	+1	1.19105316	+1
C	-0.09715445	+1	-7.28404470	+1	0.63590983	+1
C	-0.72448831	+1	-6.32985685	+1	-1.49504202	+1
C	-0.44928611	+1	-7.44405514	+1	-0.70422381	+1
H	4.52572820	+1	2.17345867	+1	-0.18989045	+1
H	3.90298181	+1	-2.37768720	+1	-0.75065614	+1
H	5.61885083	+1	-2.41865289	+1	-1.32211598	+1
H	6.45125444	+1	0.82309758	+1	-0.58827720	+1
H	5.71637433	+1	1.11884214	+1	-2.17596410	+1
H	6.75908720	+1	-0.28586106	+1	-1.93085996	+1
H	4.11859033	+1	4.31558015	+1	-0.38271184	+1
H	3.90734195	+1	6.65460043	+1	0.41115823	+1
H	1.98115973	+1	7.32146542	+1	1.82564972	+1
H	0.24939510	+1	5.65016924	+1	2.43859991	+1
H	0.44905929	+1	3.29968304	+1	1.63477714	+1
H	-3.37065841	+1	0.52632316	+1	-3.62274027	+1
H	0.38843205	+1	-2.09213804	+1	-4.06388400	+1
H	0.92519691	+1	-2.82488785	+1	-6.38490666	+1
H	-0.21860419	+1	-1.76248888	+1	-8.31624492	+1
H	-1.89668743	+1	0.02545218	+1	-7.93845671	+1
H	-2.44690781	+1	0.74973455	+1	-5.63125635	+1
H	-5.50310295	+1	2.80323915	+1	-1.32672516	+1
H	-4.22313438	+1	2.75791872	+1	-2.59001820	+1
H	-5.39553228	+1	1.21765521	+1	0.62432803	+1
H	-3.73330063	+1	0.70832429	+1	0.98949663	+1
H	-4.80356696	+1	-0.35937771	+1	0.07382587	+1
H	-0.60021452	+1	-3.99507267	+1	3.02375000	+1
H	-2.09812675	+1	-2.77466936	+1	4.66787120	+1
H	-1.38413494	+1	-1.93598265	+1	6.04957305	+1
H	-0.50774663	+1	-3.26513102	+1	5.28089335	+1
H	0.42965844	+1	0.45307525	+1	3.83006360	+1

H	-0.11482869	+1	0.14271381	+1	5.52736177	+1
H	-0.85183505	+1	-4.16919131	+1	-1.55800189	+1
H	0.25551441	+1	-5.88487347	+1	2.23642898	+1
H	0.12414064	+1	-8.15564146	+1	1.24773253	+1
H	-0.99477142	+1	-6.45524527	+1	-2.54160846	+1
H	-0.50680296	+1	-8.44294316	+1	-1.13402817	+1

2. Dy(mbphpd)₃·2H₂O

SUMMARY OF PM7 CALCULATION, Site No: 31091

MOPAC2016 (Version: 18.289W)

Empirical Formula: C48 H39 O6 Dy = 94 atoms

SPARKLE PM7

2

HERBERTS TEST WAS SATISFIED IN BFGS

SCF FIELD WAS ACHIEVED

KJ/MOL	HEAT OF FORMATION	=	44.36480 KCAL/MOL =	185.62231
	TOTAL ENERGY	=	-8230.19712 EV	
	ELECTRONIC ENERGY	=	-94205.88140 EV	
	CORE-CORE REPULSION	=	85975.68429 EV	
	GRADIENT NORM	=	0.96714 = 0.09975 PER ATOM	
	DIPOLE	=	0.57225 DEBYE	POINT GROUP:
C1	NO. OF FILLED LEVELS	=	135	
	IONIZATION POTENTIAL	=	8.928991 EV	
	HOMO LUMO ENERGIES (EV)	=	-8.929 -0.872	
	MOLECULAR WEIGHT	=	874.3325	
	COSMO AREA	=	745.60 SQUARE ANGSTROMS	
	COSMO VOLUME	=	910.89 CUBIC ANGSTROMS	

MOLECULAR DIMENSIONS (Angstroms)

Atom	Atom	Distance
H 89	H 85	20.99552
H 79	H 66	16.60610
H 59	H 48	13.06450
SCF CALCULATIONS	=	35
WALL-CLOCK TIME	=	5.141 SECONDS
COMPUTATION TIME	=	10.234 SECONDS

FINAL GEOMETRY OBTAINED

SPARKLE PM7

2

Dy	0.00000000 +0	0.00000000 +0	0.00000000 +0	0	0	0
C	3.43438326 +1	0.00000000 +0	0.00000000 +0	1	0	0
C	1.40425265 +1	99.0656754 +1	0.00000000 +0	2	1	0
C	1.40214767 +1	120.2089611 +1	0.4630519 +1	3	2	1
O	1.27776999 +1	20.7438382 +1	179.0862029 +1	2	1	3
O	1.27730324 +1	120.0895017 +1	0.4573936 +1	4	3	2
C	1.48009349 +1	136.6447499 +1	2.4371189 +1	2	1	5
C	1.33688032 +1	119.7358251 +1	23.1177944 +1	7	2	5
C	1.48867117 +1	116.8608443 +1	-157.0550211 +1	7	2	5
C	1.47634144 +1	124.1444086 +1	-179.9383529 +1	4	3	2
C	1.37388972 +1	121.6089499 +1	-154.1881061 +1	10	4	6
C	1.42057220 +1	120.1689342 +1	179.5800622 +1	11	10	4
C	1.41252801 +1	119.3622168 +1	0.0703912 +1	12	11	10
C	1.42221941 +1	119.3859976 +1	-0.4129557 +1	13	12	11
C	1.36977893 +1	120.3821015 +1	0.0945049 +1	14	13	12
O	2.28803958 +1	138.4324784 +1	-135.4768939 +1	1	2	5

C	1.27547073	+1	147.1788974	+1	105.6651809	+1	16	1	6
O	2.28522513	+1	98.3467276	+1	-74.8090333	+1	1	2	5
C	1.27693848	+1	147.7751936	+1	-87.6409817	+1	18	1	6
C	1.40269533	+1	119.9066847	+1	2.7687599	+1	19	18	1
C	1.47613398	+1	115.8637376	+1	-177.8334750	+1	19	18	1
C	1.42056214	+1	117.9902128	+1	-23.9861240	+1	21	19	18
C	1.36978345	+1	120.2089392	+1	179.9338770	+1	22	21	19
C	1.42218531	+1	120.3925183	+1	-0.4992773	+1	23	22	21
C	1.41254047	+1	119.3770414	+1	-0.1187936	+1	24	23	22
C	1.37393937	+1	121.5209512	+1	155.0683282	+1	21	19	18
C	1.48372087	+1	116.2692169	+1	-175.3609339	+1	17	16	1
C	1.33390161	+1	121.1418598	+1	-131.4321267	+1	27	17	16
C	1.48675025	+1	114.1934599	+1	47.2918962	+1	27	17	16
O	2.28115185	+1	109.6539999	+1	25.1963787	+1	1	2	5
C	1.27804847	+1	147.8467517	+1	55.5252815	+1	30	1	6
C	1.40273185	+1	119.8261105	+1	-1.9475065	+1	31	30	1
C	1.40382560	+1	120.3302167	+1	1.3573857	+1	32	31	30
O	1.27914599	+1	119.7401629	+1	-0.0135239	+1	33	32	31
C	1.47995436	+1	124.3711300	+1	179.4468032	+1	33	32	31
C	1.48892537	+1	116.9501174	+1	-159.8451711	+1	35	33	34
C	1.33701765	+1	119.7898762	+1	20.4174446	+1	35	33	34
C	1.47595932	+1	115.7742501	+1	178.4646531	+1	31	30	1
C	1.42102855	+1	117.9567041	+1	18.0362109	+1	38	31	30
C	1.37456744	+1	121.7045711	+1	-161.0264058	+1	38	31	30
C	1.42026377	+1	120.2602080	+1	0.7534747	+1	40	38	39
C	1.36988192	+1	120.2816724	+1	-0.8823267	+1	39	38	40
C	1.41251454	+1	119.3652745	+1	-0.1580910	+1	41	40	38
H	1.08516009	+1	122.6959109	+1	-0.8424764	+1	8	7	2
H	1.07839647	+1	123.8573486	+1	179.5851568	+1	8	7	2
H	1.10128424	+1	111.6781407	+1	-133.8007029	+1	9	7	8
H	1.10065638	+1	111.3067360	+1	106.2992459	+1	9	7	8
H	1.09855518	+1	112.3499463	+1	-13.7869091	+1	9	7	8
H	1.09105446	+1	121.1141983	+1	-178.8296657	+1	11	10	15
C	1.42294676	+1	121.2710184	+1	-179.8560798	+1	12	11	10
C	1.42299604	+1	119.1542531	+1	179.7784389	+1	13	12	11
H	1.08835637	+1	118.7973692	+1	-179.5779535	+1	14	13	12
H	1.09364429	+1	121.4450109	+1	-179.1259674	+1	15	14	13
H	1.09377202	+1	118.3727574	+1	-178.8738128	+1	22	21	26
H	1.08831096	+1	120.8045506	+1	179.7611959	+1	23	22	21
C	1.42304895	+1	121.4662490	+1	-179.9201338	+1	24	23	22
C	1.42290676	+1	119.3663064	+1	-179.6664242	+1	25	24	23
H	1.09134413	+1	121.1091430	+1	178.8407721	+1	26	21	22
H	1.07878345	+1	123.5022891	+1	178.7034765	+1	28	27	17
H	1.08029504	+1	123.6691459	+1	-0.5791707	+1	28	27	17
H	1.09611822	+1	113.0059098	+1	-0.7459599	+1	29	27	28
H	1.10127086	+1	111.5739298	+1	-122.0532930	+1	29	27	28
H	1.10517192	+1	110.3276789	+1	119.8634097	+1	29	27	28
H	1.07861653	+1	119.9672581	+1	-178.2706929	+1	32	31	30
H	1.10074033	+1	111.2530860	+1	106.4338197	+1	36	35	37
H	1.09854623	+1	112.3475371	+1	-13.5873817	+1	36	35	37
H	1.10115086	+1	111.7022496	+1	-133.6121834	+1	36	35	37
H	1.08495096	+1	122.6565968	+1	-0.7492675	+1	37	35	33
H	1.07848784	+1	123.8594331	+1	179.5261493	+1	37	35	33
H	1.09438742	+1	118.4042605	+1	178.7169309	+1	39	38	40
H	1.09104030	+1	121.1545171	+1	-178.7146347	+1	40	38	39
C	1.42307692	+1	121.2795337	+1	179.9010349	+1	41	40	38
H	1.08864879	+1	120.7597910	+1	0.3613114	+1	42	39	70
C	1.42314811	+1	119.1657368	+1	179.8909853	+1	43	41	40
C	1.37037989	+1	120.3676977	+1	-0.1375674	+1	57	25	24
C	1.37058307	+1	120.3959119	+1	-0.0631689	+1	56	24	25
H	1.08891750	+1	118.7279993	+1	179.8666305	+1	57	25	24
H	1.08811389	+1	120.9255965	+1	-179.9662716	+1	75	57	25

H	1.08879515	+1	120.8302939	+1	179.9955241	+1	76	56	24
H	1.08830746	+1	118.6853919	+1	179.9386757	+1	56	24	25
C	1.37061882	+1	120.3980650	+1	0.1771858	+1	51	13	12
C	1.37041472	+1	120.3676801	+1	0.2075357	+1	50	12	13
H	1.08819136	+1	120.9223888	+1	-179.9482167	+1	82	50	12
H	1.08879008	+1	118.7242177	+1	-179.7333448	+1	50	12	13
H	1.08886390	+1	120.8291474	+1	179.9611003	+1	81	51	13
H	1.08835824	+1	118.6789504	+1	-179.8630017	+1	51	13	12
C	1.37030923	+1	120.3714548	+1	0.1799679	+1	72	41	43
C	1.37046585	+1	120.3943010	+1	0.0594962	+1	74	43	41
H	1.08877534	+1	120.8419832	+1	179.9829376	+1	88	74	43
H	1.08803252	+1	120.9311780	+1	179.9907567	+1	87	72	41
H	1.08868399	+1	118.7310017	+1	-179.7914930	+1	72	41	43
H	1.08847851	+1	118.6711920	+1	179.9780287	+1	74	43	41
H	1.07863085	+1	119.7757990	+1	179.3441807	+1	3	2	5
H	1.07934733	+1	120.3537861	+1	177.0176612	+1	20	19	18

3. Dy (dmokd)₃·2H₂O

SUMMARY OF PM7 CALCULATION, Site No: 31091

MOPAC2016 (Version: 18.289W)

Empirical Formula: C30 H45 O6 Dy = 82 atoms

SPARKLE PM7

Dy-iBu

HERBERTS TEST WAS SATISFIED IN BFGS

SCF FIELD WAS ACHIEVED

KJ/MOL	HEAT OF FORMATION	=	-150.69283 KCAL/MOL =	-630.49882
	TOTAL ENERGY	=	-6103.03147 EV	
	ELECTRONIC ENERGY	=	-64405.00194 EV	
	CORE-CORE REPULSION	=	58301.97047 EV	
	GRADIENT NORM	=	125.00718 = 13.80473 PER ATOM	
	DIPOLE	=	1.17618 DEBYE POINT GROUP:	
C1	NO. OF FILLED LEVELS	=	102	
	IONIZATION POTENTIAL	=	9.270517 EV	
	HOMO LUMO ENERGIES (EV)	=	-9.271 -0.159	
	MOLECULAR WEIGHT	=	664.1819	
	COSMO AREA	=	556.23 SQUARE ANGSTROMS	
	COSMO VOLUME	=	738.20 CUBIC ANGSTROMS	

MOLECULAR DIMENSIONS (Angstroms)

Atom	Atom	Distance
H 58	H 43	13.66745
H 63	H 76	13.39554
H 37	H 50	10.97068
SCF CALCULATIONS	=	325
WALL-CLOCK TIME	=	32.609 SECONDS
COMPUTATION TIME	=	1 MINUTE AND 4.891 SECONDS

FINAL GEOMETRY OBTAINED

SPARKLE PM7

Dy-iBu

Dy	0.00000000	+0	0.00000000	+0	0.00000000	+0	0	0	0
C	3.41746020	+1	0.00000000	+0	0.00000000	+0	1	0	0
C	1.40115275	+1	99.8133651	+1	0.00000000	+0	2	1	0
C	1.41668091	+1	119.7391245	+1	-0.3123058	+1	3	2	1
O	1.27701964	+1	20.9634123	+1	-165.3079243	+1	2	1	3
O	1.27240647	+1	120.0715429	+1	-0.6841668	+1	4	3	2
C	1.47891663	+1	135.0396747	+1	-20.0892196	+1	2	1	5
C	1.33598309	+1	119.9880478	+1	-33.1482439	+1	7	2	5
C	1.48996119	+1	116.6030652	+1	147.9626273	+1	7	2	5
C	1.49745706	+1	123.3306158	+1	179.0694867	+1	4	3	2
C	2.51803130	+1	143.1726770	+1	-119.8957762	+1	10	4	3
C	1.53116633	+1	35.3734183	+1	10.6415540	+1	11	10	4
O	2.28269075	+1	127.2451092	+1	15.5685628	+1	1	2	5
C	1.28042122	+1	147.2494447	+1	115.9807312	+1	13	1	6
O	2.27547859	+1	91.3710435	+1	-42.7063841	+1	1	2	5
C	1.27879715	+1	147.1673801	+1	162.7206777	+1	15	1	6
C	1.40179236	+1	118.7783309	+1	22.5829422	+1	16	15	1
C	1.49141434	+1	115.0148083	+1	-155.1695216	+1	16	15	1
C	1.54443783	+1	107.8881708	+1	-105.0992669	+1	18	16	17
C	1.53090845	+1	109.4930289	+1	-172.4517023	+1	19	18	16
C	1.47848005	+1	116.9852438	+1	-174.4944816	+1	14	13	1
C	1.33757517	+1	120.9463204	+1	157.4107945	+1	21	14	13
C	1.48777034	+1	117.0530412	+1	-20.4101614	+1	21	14	13
O	2.29212873	+1	99.4492575	+1	115.7894904	+1	1	2	5
C	1.27284592	+1	145.9980096	+1	104.7845709	+1	24	1	6
C	1.40429959	+1	120.1209708	+1	-15.1145280	+1	25	24	1
C	1.40256182	+1	121.0666768	+1	4.0450173	+1	26	25	24
O	1.28029254	+1	120.0800586	+1	3.0610147	+1	27	26	25
C	1.48485616	+1	123.9189833	+1	-178.7661568	+1	27	26	25
C	1.48915894	+1	114.7359541	+1	29.2522589	+1	29	27	28
C	1.33464551	+1	121.5605384	+1	-147.7905630	+1	29	27	28
C	1.49736727	+1	116.9179391	+1	166.0514958	+1	25	24	1
C	1.54300091	+1	110.2288831	+1	90.4362497	+1	32	25	26
C	1.52886821	+1	110.6204112	+1	71.9433607	+1	33	32	25
H	1.07596062	+1	120.7757482	+1	-172.2283827	+1	3	2	5
H	1.08197812	+1	122.9356857	+1	2.2811654	+1	8	7	2
H	1.07714869	+1	124.0488804	+1	-178.8427856	+1	8	7	2
H	1.10130457	+1	110.8520949	+1	-89.4531539	+1	9	7	8
H	1.10015844	+1	112.4073040	+1	150.5968994	+1	9	7	8
H	1.09894979	+1	112.1204067	+1	30.4081394	+1	9	7	8
C	1.53296571	+1	110.3342747	+1	122.0090851	+1	12	11	10
H	1.07851124	+1	119.0921617	+1	174.1699434	+1	17	16	15
H	1.07879471	+1	123.1926158	+1	-178.5324832	+1	22	21	14
H	1.07863676	+1	124.3454477	+1	0.9607568	+1	22	21	14
H	1.10064644	+1	110.9593341	+1	-61.3989821	+1	23	21	22
H	1.10408859	+1	112.4485241	+1	-179.4844741	+1	23	21	22
H	1.09647635	+1	112.3652724	+1	59.2630988	+1	23	21	22
H	1.07248303	+1	119.5584398	+1	-174.9551512	+1	26	25	24
H	1.10284803	+1	109.9936971	+1	94.8281101	+1	30	29	31
H	1.09511411	+1	113.1852005	+1	-25.8994280	+1	30	29	31
H	1.10171958	+1	111.8816107	+1	-147.7226628	+1	30	29	31
H	1.07948760	+1	124.0423957	+1	-2.0246279	+1	31	29	27
H	1.07841057	+1	123.4068311	+1	177.4940387	+1	31	29	27
H	1.09555427	+1	111.0607637	+1	57.5899098	+1	41	12	11
H	1.09846645	+1	111.1887370	+1	176.7940164	+1	41	12	11
H	1.09445077	+1	111.9867313	+1	-62.9638541	+1	41	12	11
H	1.09589782	+1	146.3110664	+1	9.1613695	+1	11	10	4
H	1.09553160	+1	92.1255073	+1	136.1591212	+1	11	10	4
H	1.09579972	+1	91.3099512	+1	-116.0137933	+1	11	10	4

C	1.53242732	+1	110.6452008	+1	65.8805407	+1	19	18	16
H	1.09560108	+1	111.4199591	+1	60.0701459	+1	20	19	18
H	1.09657748	+1	110.6755824	+1	-58.9848051	+1	20	19	60
H	1.09476955	+1	111.8456182	+1	60.9385573	+1	20	19	60
H	1.09470761	+1	111.7779813	+1	-63.7188798	+1	60	19	20
H	1.09737419	+1	111.3545534	+1	176.0803588	+1	60	19	20
H	1.09525768	+1	111.2251751	+1	56.6122346	+1	60	19	20
H	1.10178002	+1	112.3325090	+1	17.5229020	+1	18	16	17
H	1.10980042	+1	109.7668084	+1	136.0475403	+1	18	16	17
H	1.11178878	+1	109.1992963	+1	127.2424840	+1	10	4	3
H	1.10432290	+1	112.1951592	+1	9.2589239	+1	10	4	3
H	1.12128855	+1	109.1268339	+1	-179.3003977	+1	12	11	58
H	1.12156945	+1	108.2958648	+1	-176.9555661	+1	19	18	67
C	1.53501090	+1	109.3419811	+1	-167.0882196	+1	33	32	25
H	1.11057558	+1	110.0501807	+1	-147.9386981	+1	32	25	26
H	1.10718038	+1	110.4350978	+1	-31.2615106	+1	32	25	26
H	1.09429626	+1	111.7293515	+1	-177.3078786	+1	73	33	34
H	1.09535581	+1	111.0091255	+1	-57.4569400	+1	73	33	34
H	1.09480593	+1	111.5418038	+1	62.1010621	+1	73	33	34
H	1.11691937	+1	108.5115428	+1	-169.8287341	+1	33	32	74
H	1.09923846	+1	111.0282485	+1	178.5686044	+1	34	33	73
H	1.09574365	+1	111.4489838	+1	177.4543435	+1	34	33	79
H	1.09279459	+1	111.6723423	+1	-62.1483172	+1	34	33	79

4. Dy(mphpd)₃·2H₂O

SUMMARY OF PM7 CALCULATION, Site No: 31091

MOPAC2016 (Version: 18.289W)

Empirical Formula: C27 H39 O6 Dy = 73 atoms

SPARKLE PM7

Dy-iPr

HERBERTS TEST WAS SATISFIED IN BFGS
SCF FIELD WAS ACHIEVED

KJ/MOL	HEAT OF FORMATION	=	-138.99204	KCAL/MOL =	-581.54271
	TOTAL ENERGY	=	-5653.42823	EV	
	ELECTRONIC ENERGY	=	-55383.78532	EV	
	CORE-CORE REPULSION	=	49730.35709	EV	
	GRADIENT NORM	=	0.94084	= 0.11012	PER ATOM
C1	DIPOLE	=	0.47570	DEBYE	POINT GROUP:
	NO. OF FILLED LEVELS	=	93		
	IONIZATION POTENTIAL	=	9.357316	EV	
	HOMO LUMO ENERGIES (EV)	=	-9.357	-0.046	
	MOLECULAR WEIGHT	=	622.1015		
	COSMO AREA	=	532.58	SQUARE ANGSTROMS	
	COSMO VOLUME	=	666.77	CUBIC ANGSTROMS	

MOLECULAR DIMENSIONS (Angstroms)

Atom	Atom	Distance
H 49	H 37	12.97332
H 73	H 39	12.44892
H 64	H 55	12.22166
SCF CALCULATIONS	=	392
WALL-CLOCK TIME	=	31.109 SECONDS

COMPUTATION TIME = 1 MINUTE AND 1.922 SECONDS

FINAL GEOMETRY OBTAINED

SPARKLE PM7

Dy-iPr

Dy	0.00000000	+0	0.00000000	+0	0.00000000	+0	0	0	0
C	3.43357447	+1	0.00000000	+0	0.00000000	+0	1	0	0
C	1.40171154	+1	99.0108701	+1	0.00000000	+0	2	1	0
C	1.40462090	+1	120.2905436	+1	0.1374270	+1	3	2	1
O	1.27977687	+1	20.7213789	+1	178.5293412	+1	2	1	3
O	1.27398493	+1	120.0540369	+1	0.0622102	+1	4	3	2
C	1.48077397	+1	136.4695509	+1	1.7422885	+1	2	1	5
C	1.33691004	+1	119.8334003	+1	-19.5132103	+1	7	2	5
C	1.48904862	+1	116.9312960	+1	160.5804917	+1	7	2	5
C	1.51096913	+1	123.1316841	+1	-179.1556126	+1	4	3	2
C	1.52997710	+1	109.1342106	+1	-129.1262915	+1	10	4	3
O	2.28686710	+1	106.9025300	+1	-27.0524310	+1	1	2	5
C	1.27682947	+1	147.2377567	+1	-55.7393669	+1	12	1	6
O	2.28616404	+1	105.8218616	+1	-94.6396244	+1	1	2	5
C	1.27338356	+1	147.8076555	+1	-0.1299372	+1	14	1	12
C	1.40530557	+1	119.9049458	+1	-0.2027175	+1	15	14	1
C	1.51056526	+1	116.8306610	+1	-179.7612723	+1	15	14	1
C	1.53124632	+1	108.1067721	+1	-116.1960515	+1	17	15	16
C	1.48412819	+1	116.1929636	+1	177.8761227	+1	13	12	1
C	1.33413789	+1	121.1313837	+1	133.9596374	+1	19	13	12
C	1.48685390	+1	114.3847825	+1	-44.9861867	+1	19	13	12
O	2.28409665	+1	102.2322528	+1	75.8999401	+1	1	2	5
C	1.27679160	+1	147.6731605	+1	-51.9986046	+1	22	1	14
C	1.40386500	+1	119.9069049	+1	-1.0919314	+1	23	22	1
C	1.39999389	+1	120.2371076	+1	0.4608508	+1	24	23	22
O	1.27655361	+1	120.3205706	+1	-0.1497709	+1	25	24	23
C	1.48391921	+1	123.4405686	+1	178.8398801	+1	25	24	23
C	1.48690354	+1	114.4046627	+1	42.8919740	+1	27	25	26
C	1.33439591	+1	121.1659615	+1	-136.1361149	+1	27	25	26
C	1.51027404	+1	115.3523535	+1	178.5924661	+1	23	22	1
C	1.53025341	+1	108.5681500	+1	68.1453007	+1	30	23	24
H	1.07769044	+1	120.0784664	+1	179.2572006	+1	3	2	5
H	1.08502392	+1	122.5966569	+1	0.6099082	+1	8	7	2
H	1.07831142	+1	123.9048092	+1	-179.6170656	+1	8	7	2
H	1.10082725	+1	111.2664125	+1	-109.1317482	+1	9	7	8
H	1.10085631	+1	111.5793638	+1	131.0367899	+1	9	7	8
H	1.09835673	+1	112.3837721	+1	10.9350597	+1	9	7	8
H	1.07835613	+1	120.0621088	+1	-179.1781343	+1	16	15	14
H	1.07877337	+1	123.4892767	+1	-178.7822941	+1	20	19	13
H	1.08010781	+1	123.6692242	+1	0.5251889	+1	20	19	13
H	1.09611094	+1	113.0278277	+1	-3.3058916	+1	21	19	20
H	1.10554096	+1	110.3669229	+1	-123.9048880	+1	21	19	20
H	1.10067280	+1	111.4147088	+1	117.9971733	+1	21	19	20
H	1.07888464	+1	119.8529236	+1	179.6277106	+1	24	23	22
H	1.10564129	+1	110.3696070	+1	124.4509664	+1	28	27	29
H	1.09617001	+1	113.0168527	+1	3.8547950	+1	28	27	29
H	1.10043000	+1	111.4716232	+1	-117.4710100	+1	28	27	29
H	1.08001730	+1	123.6896625	+1	-0.2061353	+1	29	27	25
H	1.07890139	+1	123.4543224	+1	179.0538856	+1	29	27	25
H	1.10056708	+1	110.8658601	+1	-56.8776925	+1	11	10	4
H	1.10003394	+1	110.8742979	+1	-57.0272403	+1	18	17	15
H	1.12282386	+1	108.4486452	+1	-173.5060160	+1	30	23	24
H	1.09664742	+1	111.8492901	+1	-60.9517557	+1	31	30	23
H	1.09576888	+1	111.6285806	+1	62.6479714	+1	18	17	15
H	1.09443194	+1	111.3022289	+1	-176.8102877	+1	18	17	15

H	1.11645319	+1	110.1444129	+1	3.2483024	+1	17	15	16
C	1.53075862	+1	108.5827226	+1	122.9472328	+1	17	15	16
H	1.09428116	+1	111.3473208	+1	-62.0275247	+1	57	17	56
H	1.09554255	+1	111.5730619	+1	58.5234430	+1	57	17	56
H	1.10037634	+1	110.8446316	+1	178.0579999	+1	57	17	56
C	1.52872065	+1	110.0526986	+1	-54.3099794	+1	30	23	24
H	1.09742196	+1	111.3071669	+1	61.3054622	+1	61	30	52
H	1.09633614	+1	111.9804502	+1	-178.3296152	+1	61	30	52
H	1.09603786	+1	110.9748438	+1	-58.2913071	+1	61	30	52
H	1.09546147	+1	111.0920373	+1	60.8670879	+1	31	30	52
H	1.09805723	+1	111.2045237	+1	-58.7955337	+1	31	30	52
C	1.53222178	+1	107.6614716	+1	109.9516162	+1	10	4	3
H	1.11674911	+1	110.0382458	+1	-9.1753668	+1	10	4	3
H	1.09999935	+1	110.8608212	+1	58.2572241	+1	67	10	4
H	1.09537987	+1	111.6973677	+1	57.8307155	+1	67	10	68
H	1.09467915	+1	111.1874271	+1	-62.6873011	+1	67	10	68
H	1.09553653	+1	111.5705906	+1	-57.8767082	+1	11	10	68
H	1.09422698	+1	111.4328835	+1	62.7934516	+1	11	10	68

ДОДАТОК Г. ОПУБЛІКОВАНІ ПРАЦІ

КВАНТОВО-ХІМІЧНІ РОЗРАХУНКИ КОМПЛЕКСІВ ГАДОЛІНІЮ ТА ДИСПРОЗІЮ з β -ДИКЕТОНАМИ

Горбенко А.Е., Чигиринець О.Е. Бережницька О.С.

*03056 Київ, пр.Перемоги 37, Національний технічний університет України «Київський
політехнічний університет імені Ігоря Сікорського»*

e-mail: gorbenkoarthur@gmail.com

На сьогоднішній день квантово-хімічні розрахунки, як метод прогнозування структури та властивостей нових сполук є незамінним інструментом дослідника. Застосування координаційних сполук гадолінію (III) та диспрозію (III) як контрастних речовин для МРТ обумовлює інтерес до синтезу та дослідження нових комплексів на їх основі. Важливим аспектом є підбір ліганду, оскільки саме природа ліганду обумовлює стійкість комплексів. З цієї точки зору оптимальними лігандами є β -дикетони, які утворюють стійкі комплекси з більшістю металів періодичної системи. Координаційні сполуки з насиченими β -дикетонами вже досить добре вивчені, тому виникає інтерес до синтезу нових β -дикетонів, які містять ненасичені замісники. Наявність ненасиченого замісника в молекулі дозволяє використовувати координаційні сполуки на їх основі, як мономери в реакціях полімеризації. Застосування метало полімерів забезпечить ряд вимог, що пред'являються до контрастних агентів, а саме їх низьку токсичність, невисоку вартість, хімічну та термічну стійкість.

В даній роботі проведено квантово-хімічні розрахунки ряду лігандів: 2-метил-6-феніл гексен-1-3,5,-діон (mphpd), 2,6-диметил-гептен-1-3,5,-діон (dmhpd), 2,7-диметил-октен-1-3,5,-діон (dmokd), 2-метил-6-нафтен-гексен-1-3,5,-діон (mnfd) та комплексів Gd(III) і Dy(III) на їх основі. Розрахунок геометрії молекул здійснювався за допомогою програми MOPAC2016. Геометричну будову молекули комплексів спочатку оптимізували методом молекулярної механіки MM+ за допомогою програми HyperChem, потім отримана в результаті оптимізації геометрична структура була вихідною для оптимізації геометрії молекули на основі моделі SPARKLE PM7 у програмі MOPAC2016.

Результати оптимізації молекул показали, що ліганди координуються до ц.а. бідентатно халатно, двома атомами кисню, комплекси мають неплоску структуру, при цьому ліганди лежать у різних площинах. Для комплексів гадолінію з β -дикетонами середня довжина зв'язку лантаноїд – кисень є приблизно однаковою, коливаючись від 2,317 Å для комплексів Gd(mphpd)₃·2H₂O та Gd(dmokd)₃·2H₂O до 2,319 Å для комплексу Gd(dmhpd)₃·2H₂O. В той же час середня довжина зв'язку лантанід – кисень для комплексів диспрозію є трохи меншою – 2,284 Å для Dy(mphpd)₃·2H₂O та Dy(mnfd)₃·2H₂O та 2,285 Å для Dy(dmhpd)₃·2H₂O та Dy(dmokd)₃·2H₂O. Таку невелику зміну довжини зв'язку можна пояснити як ефектом лантаноїдного стиснення так і різним заселенням орбіталей.

Розрахунки показали значну різницю в теплотах утворення аліфатичних та ароматичних замісників. При переході від аліфатичних лігандів до ароматичних замісників значення теплот утворення комплексів з гадолінієм та диспрозієм зростають, а у випадку комплексів обох лантаноїдів з 2-метил-6-нафтен-гексен-1-3,5,-діон процес є ендотермічним. Розрахунок енергії вищої заповненої молекулярної орбіталі (Е_{НОМО}) і нижчої вакантної молекулярної орбіталі (Е_{ЛУМО}), показав, що дані комплекси проявляють слабкі електроноакцепторні властивості, причому найбільш сильно вони виражені в комплексах з ароматичними лігандами, комплекси з аліфатичними лігандами – є жорсткими, а з ароматичними – м'якими кислотами Льюїса.

Проведені розрахунки дозволяють встановити основні закономірності впливу природи замісника на деякі параметри досліджуваних систем.

Комплекси гадолінію як прекурсори біомаркерів для томографії

Чигиринець О.Е., Бережницька О.С., Горбенко А.Е.

03056 Київ, пр.Перемоги 37, Національний технічний університет України
«Київський політехнічний університет імені Ігоря Сікорського»

e-mail: gorbenkoarthur@gmail.com

На сьогоднішній день у світовій клінічній практиці використання контрастних речовин при отриманні зображення за допомогою магнітнорезонансної томографії (МРТ) стало обов'язковою умовою досліджень хворих будь-якого клінічного профілю. В МРТ зображення будується на основі магнітних характеристик тканин, головні з яких - протонна щільність і релаксаційні часи T^1 і T^2 . Контрастні речовини, що впливають на час T^1 , відносяться до позитивних, на T^2 - до негативних. Позитивні контрастні речовини відносяться до групи парамагнетиків. Парамагнетики містять в якості активної частини іони з непарними електронами на зовнішній орбіті - Gd^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} і т.д. До парамагнетиків відноситься, зокрема, метал з групи перехідних (лантаноїдів) - гадоліній. Він володіє слабо позитивною магнітною сприйнятливістю, містить сім непарних електронів, які скорочують переважно час спінерешітчастої релаксації (T^1).

В якості комплексонів для біомаркерів використовуються комплекси ДТРА, ДТРА - ВМА, DOTA, HP3-DO3A, які володіють парамагнітними властивостями та являють собою низькомолекулярні водорозчинні, гідрофільні сполуки. Ступінь гідрофільності впливає на його індивідуальну переносимість, причому незалежно від осмотичної активності. Тому, чим вище гідрофільність препарату, тим менша його токсична дія. Ступінь гідрофільності також впливає на ступінь зв'язування з білками плазми крові: чим вище гідрофільність, тим менше препарат зв'язується з білками.

Вільний іон гадолінію (III) є токсичним, але, як правило, токсичність знижується при введенні у вигляді хелатного комплексу. Молекули хелатних комплексів Gd (III) можна класифікувати на макроциклічні та лінійні, незалежно від того, є вони іонними чи ні. Циклічні іонні сполуки Gd (III) вважаються найменш ймовірними для вивільнення іону Gd (III), а отже і більш безпечними.

Але незважаючи на це, встановлено, що гадоліній залишається в організмі після декількох процедур МРТ, навіть після тривалого періоду часу. Тому постає проблема розробки безпечних, нетоксичних, відносно дешевих та стійких комплексів гадолінію.

З цієї точки зору цікавими є комплекси етилендіаміндисукцинової кислоти.